

Міністерство освіти та науки України
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Ревуцька Любов Олександрівна

УДК 539.264, 535.375.54, 535.4, 537.533.35

ДИСЕРТАЦІЯ

**Вплив складу та легування на ближній порядок халькогенідних стекол та
формування поверхневих рельєфів на тонких плівках і нанокompозитах на їх
основі**

105 Прикладна фізика та наноматеріали

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів
і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ Ревуцька Л.О.

Науковий керівник: Стронський Олександр Володимирович, доктор фізико-
математичних наук, старший науковий співробітник.

Київ – 2020

АНОТАЦІЯ

Ревуцька Л.О. Вплив складу та легування на ближній порядок халькогенідних стекол та формування поверхневих рельєфів на тонких плівках і нанокompозитах на їх основі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2020.

Сучасні інформаційні технології потребують нових та ефективних рішень в області запису та зберігання інформації. Ключовим напрямом для вирішення цих задач є розробка нових функціональних матеріалів. Одними із таких матеріалів є халькогенідні стекла, для яких властиві: прозорість в ІЧ області спектру, відносно великі значення лінійного і нелінійного показника заломлення та прояв різноманітних фотоіндукованих явищ. Це робить їх перспективними матеріалами для створення приладів ІЧ оптики, середовищ для запису інформації, елементів фотоніки, оптоелектроніки та ін.

Відомо, що фізико-хімічні властивості халькогенідних стекол можна змінювати шляхом зміни складу, легування та дії зовнішніх чинників. Детальне вивчення структурних властивостей ХС дозволить краще зрозуміти процеси утворення поверхневих рельєфів на тонких плівках та багатошарових халькогенідних наноструктурах і розширить можливості використання даних матеріалів в якості середовищ для запису інформації. Тому вивчення взаємозв'язку атомної структури та локальних, інтегральних фізичних властивостей модифікованих халькогенідних стекол є необхідним для вирішення ряду фундаментальних проблем фізики неупорядкованого стану, що визначає актуальність та практичну цінність даної роботи.

Метою дисертаційної роботи є встановлення впливу складу, легування на структурні властивості об'ємних халькогенідних стекол і можливості прикладного

застосування тонких халькогенідних плівок і багатошарових наноструктур на їх основі в якості матеріалів для голографії та отримання елементів фотоніки.

У дисертації було отримано наступні **наукові результати**:

- Виявлено, що для розрізів As-S-Sb, As-Se-S, $\text{As}_2\text{Se}_3\text{:Mn}$ відбуваються зміни у структурі ближнього порядку. Для систем $\text{As}_2\text{S}_3\text{:Ag}$, As-S-Ge – зміни неістотні.
- З'ясовано, що в композиційних розрізах As-S-Sb, As-Se-Ge, As-Se-S, As-S-Ge, $\text{As}_2\text{Se}_3\text{:Mn}$, $\text{As}_2\text{S}_3\text{:Ag}$ при зміні композиції або легуванні сріблом і марганцем відбувається відносна зміна концентрації основних структурних одиниць та нестехіометричних молекулярних фрагментів.
- Вперше показано можливість прямого електронно-променевого запису на халькогенідних плівках $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ та $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$. Формування рельєфу добре описується експоненційною залежністю від часу експозиції та може бути пояснено зарядовою моделлю.
- Показано, що композитні багатошарові наноструктури $\text{As}_2\text{S}_3\text{:Ag/Se}$ дають можливість реалізувати одностадійний оптичний запис поверхневого рельєфу голографічних ґраток без стадії селективного травлення.

Практична цінність дисертаційної роботи полягає у тому, що проведені дослідження розширюють наукове підґрунтя щодо розуміння структури халькогенідних стекел, дають змогу оптимізувати процеси утворення поверхневого рельєфу на тонких плівках та багатошарових халькогенідних наноструктурах. Отримані результати показують перспективність використання даних матеріалів в якості середовищ для запису інформації та виготовлення оптичних елементів.

У вступі дисертаційної роботи висвітлено проблематику, визначено об'єкт та напрями дослідження, обґрунтовано актуальність та наукову новизну роботи, сформульовано мету і завдання, визначено методи дослідження, окреслено практичну цінність одержаних результатів та форми їх апробації.

У першому розділі проведено аналіз літературних джерел по даній тематиці. Представлено огляд робіт стосовно структурних та оптичних властивостей халькогенідних стекел. Показано роль структури, зокрема, ближнього порядку на макроскопічні властивості. Наведено вже існуючі та можливі в майбутньому

практичні застосування халькогенідних стекол, тонких плівок та наноккомпозитів на їх основі. Зважаючи на результати аналізу літературних джерел, було сформульовано мету дослідження та поставлено завдання.

У другому розділі описані основні методи отримання об'ємних зразків халькогенідних стекол та тонких плівок на їх основі. Наведено методики, що використовувались для дослідження: рентгеноструктурний аналіз (РСА), спектроскопія комбінаційного розсіяння світла (КРС), енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (ЕДРС), оптична голографія (ОГ), атомно-силова мікроскопія (АСМ) та скануюча електронна мікроскопія (СЕМ).

У третьому розділі представлено результати досліджень структурних властивостей з використанням РСА халькогенідних стекол As-Se-Ge, As-S-Sb, As-S-Ge, As-Se-S, As₂Se₃: Mn та As₂S₃: Ag. Для всіх композицій рентгенодифракційні криві демонструють аналогічну поведінку – мають широкі піки (гало), що систематично зміщені. Такий характер кутових залежностей розсіяного рентгенівського випромінювання підтверджує аморфність матеріалів та відсутність у них дальнього порядку та тривимірної періодичності. На основі отриманих даних дифракції було розраховано функції парного розподілу для стекол, що вивчались. Обчислені параметри ближнього порядку (радіуси першої та другої координаційних сфер) показали, що структура стекол As-S-Sb, As₂Se₃: Mn, As-S-Se зазнає змін при зміні складу або легуванні, для систем As₂S₃:Ag, As-S-Ge – зміни неістотні.

У четвертому розділі наведено результати досліджень структурних властивостей з використанням спектроскопії КРС халькогенідних стекол As-Se-Ge, As-S-Sb, As-S-Ge, As-Se-S, As₂Se₃: Mn та As₂S₃: Ag. Було проведено моделювання отриманих спектрів КРС даних стекол. Композиційні залежності інтенсивності смуг спектрів КРС показали відносну зміну концентрації основних та нестехіометричних молекулярних фрагментів після зміни складу та після легування ХС. Результати аналізу змодельованих спектрів КРС узгоджуються з отриманими параметрами ближнього порядку і свідчать про те, що легування і зміна складу ХС, спричиняє зміну відносної концентрації молекулярних фрагментів, що містять зв'язки As-S для сульфідних стекол та зв'язки As-Se для селенідних стекол.

У п'ятому розділі показано практичне застосування тонких плівок As-S-Se і As-S-Ge та нанокомпозитів $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}/\text{Se}$, зокрема, придатність до електронно-променевого та голографічного запису. На тонких плівках $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ та $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$ було досліджено формування поверхневого рельєфу в результаті взаємодії із електронним пучком. Продемонстровано, що процес формування поверхневих структур описується зарядовою моделлю, а також визначено основні параметри: початкову та інверсійну дози і часи релаксації. На прикладі виготовлених багат шарових наноструктур $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}/\text{Se}$ показано, що фотостимульовані процеси в шарах ХС дозволяють реалізовувати прямий запис поверхневого рельєфу з високими значеннями дифракційної ефективності голограмних дифракційних решіток у пропусканні ($\sim 22\%$) та профілем рельєфу близьким до синусоїдального.

У додатку наведено список публікацій за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 10 статтях у фахових вітчизняних та міжнародних наукових журналах (5 з них включені до міжнародної науково-метричної бази SCOPUS), у 2 статтях у збірниках праць конференцій (входять до міжнародної науково-метричної бази SCOPUS) та 31 тезі доповідей на конференціях.

Ключові слова: халькогенідні стекла, халькогенідні тонкі плівки, структурні властивості, ближній порядок, функція парного розподілу, нанофази, спектроскопія комбінаційного розсіювання світла, електронно-променевий запис, голографічний запис, багат шарові нанокомпозити.

SUMMARY

Revutska L.O. The influence of composition and doping on the short-range structure of chalcogenide glasses and formation of surface reliefs on thin films and nanocomposites based on them. – Qualifying scientific work, the manuscript.

PhD thesis in the field of knowledge 10 Natural Science in specialty 105 Applied Physics and Nanomaterials. – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2020.

Modern information technologies need new and effective solutions in the field of recording and storage of information. The key direction for solving these problems is the development of new functional materials. One of such materials are chalcogenide glasses, that are characterized by: transparency in the IR range of the spectrum, relatively large values of linear and nonlinear refractive indices and the manifestation of various photoinduced phenomena. It makes them promising materials for the designing of devices for infrared optics, information recording, photonics and optoelectronics, etc.

It is known that the physicochemical properties of chalcogenide glasses can be varied by changing the composition, doping and by influence of external factors. Detailed study of the structural properties of chalcogenide glasses will provide a deeper understanding of the processes of surface relief formation on thin films and multilayer chalcogenide nanostructures and will expand the possibilities of using these materials as media for information recording. Therefore, the study of the relationship between atomic structure and local, integral physical properties of modified chalcogenide glasses is necessary to solve an amount of fundamental problems in the disordered state physics, that determines the relevance and practical value of this work.

The aim of the dissertation is to analyze the influence of composition, doping on the structural properties of bulk chalcogenide glasses and the possibility of application of thin chalcogenide films and multilayer nanostructures based on them as materials for holography and photonics.

The following **scientific results** were obtained in the dissertation:

- It was found the changes in short-range order for the glasses As-S-Sb, As-Se-S, As_2Se_3 : Mn. At the same time for As_2S_3 : Ag, As-S-Ge systems these changes are insignificant.

- It was found the relative change in the concentration of basic structural units and non-stoichiometric molecular fragments of As-S-Sb, As-Se-Ge, As-Se-S, As-S-Ge, As_2Se_3 :Mn, As_2S_3 :Ag due to the changing of the composition or doping with silver and manganese.

- For the first time it was shown the possibility of direct electron beam recording on chalcogenide films $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ and $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$. The relief formation was described by the exponential dependence on the exposure time and can be explained by the charge model.

- It was shown that composite multilayer nanostructures As_2S_3 :Ag/Se are suitable for realization of the one-stage optical recording of the surface relief of holographic gratings without the stage of selective etching.

The practical value of the dissertation is that the research expands the scientific basis for better understanding the structure of chalcogenide glasses, allows to optimize the processes of surface relief on thin films and multilayer chalcogenide nanostructures. The obtained results show the prospects of using these materials as media for information recording and optical elements manufacturing.

The introduction verifies the relevance of the topic of the dissertation, formulates the purpose and objectives of the research, shows the scientific novelty and practical significance of the obtained results, indicates the personal contribution of the dissertation and presents data on the approbation of the results of the dissertation research, lists the publications on the topics of the dissertation.

The first chapter is devoted to the review and analysis of reference sources on this topic, highlights the basic data on the structural and optical properties of chalcogenide glasses. The role of structure, in particular, of short-range order on macroscopic properties and as a consequence of possible practical applications, is shown.

The second chapter of the dissertation deals with the basic methods of obtaining chalcogenide glasses bulk samples and thin films based on them. Also, a description of the used methods is presented: X-ray diffraction, Raman spectroscopy, X-ray energy

spectroscopy (EDX), holographic grating recording, atomic force (AFM) and scanning electron microscopy (SEM).

The third chapter presents the results of structural properties studies of As-Se-Ge, As-S-Sb, As-S-Ge, As-Se-S, As_2Se_3 : Mn and As_2S_3 : Ag chalcogenide glasses using XRD. The X-ray diffraction curves of studied compositions exhibit similar behavior – containing wide peaks (halo) that are systematically displaced. This behavior of the angular dependences of the X-ray scattering confirms the amorphous nature of the materials and the absence of long-range order and three-dimensional periodicity. Based on the obtained diffraction data, the pair distribution functions were calculated for the studied glasses. The calculated short-range parameters (the radii of the first and second coordination spheres) showed that the structure of the As-S-Sb, As_2Se_3 : Mn, As-S-Se glasses changes, for As_2S_3 : Ag, As-S-Ge systems – changes are insignificant.

The fourth chapter shows the results of structural studies using Raman spectroscopy of As_2Se_3 : Mn, As-Se-Ge, As_2S_3 : Ag, As-S-Sb, As-S-Ge, As-Se-S chalcogenide glasses. The Raman spectra of these glasses were also measured and fitted. The analysis of the modeled Raman spectra of studied glasses was carried out. The compositional dependences showed a relative change in the concentration of the basic and non-stoichiometric molecular fragments with the composition change and doping. The results of the analysis of the simulated Raman spectra are consistent with the obtained parameters of short-range order and indicate that doping and changes in the composition of chalcogenide glasses, causes a change in the relative concentration of molecular fragments containing As-S bonds for sulfide glasses and As-Se bonds for selenide glasses.

The fifth chapter shows the practical application of thin films As-S-Se and As-S-Ge and nanocomposite As_2S_3 :Ag/Se, the ability of direct electron beam and holographic recording. The formation of surface relief as a result of interaction with the electron beam on the $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ and $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$ thin films was investigated. The model describing the process of formation of surface structures is presented, as well as the basic parameters determined: initial and inversion doses and relaxation times. Also it was shown that the photostimulated processes in As_2S_3 :Ag/Se multilayer nanostructures allow the direct

recording of surface relief of holographic diffraction gratings with high diffraction efficiency values in transmission ($\sim 22\%$) and relief profile is close to sinusoidal one.

The appendix contains a list of publications on the topic of the dissertation and information on the approbation of the dissertation results.

The main results of the thesis published 10 articles in specialized national and international journals (5 of them included in the international scientific metric database SCOPUS), 2 articles in the Proceedings of conferences (included in the international scientific metric database SCOPUS) and 31 thesis papers of conferences.

Keywords: chalcogenide glasses, chalcogenide thin films, structural properties, short-range order, pair distribution function, nanophases, Raman spectroscopy, electron beam recording, holographic recording, diffraction gratings, composite nanostructures.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧКИ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ревуцька Л.О., Паюк О.П., Стронський О.В., Гудименко О.Й., Губанова А.О., Криськов Ц.А.. Дослідження структурних властивостей халькогенідних стекол As_2S_3 легованих сріблом. Оптоелектроника и полупроводниковая техника, вип. 51, 2016, с.123-127.

2. Paiuk O.P., Revutska L.O., Stronski A.V., Gudymenko A.Y., Stanchu H.V., Gubanova A.A., Kryskov Ts.A.. Structural properties of chalcogenide glasses As_2Se_3 doped with manganese. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2016. V. 19, N 2. p. 205-207 (Web of Science Core Collection).

Здобувачкою отримано експериментальні результати спектроскопії КРС та рентгенівської дифракції для серій зразків халькогенідних стекол As_2S_3 легованих сріблом та As_2Se_3 легованих марганцем, проведено аналіз спектрів КРС та проведено розрахунок функцій парного розподілу.

3. Shportko K., Revutska L., Paiuk O., Baran J., Stronski A., Gubanova A. and Venger E.. Compositional dependencies in the vibrational properties of amorphous Ge-Sb-Te and Ge-As-Se chalcogenide alloys studied by Raman spectroscopy. Optical Materials, 73, 2017, p. 489-496. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.08.042.(SCOPUS, Web of Science Core Collection, Нідерланди)

Здобувачкою отримано експериментальні результати, проведено аналіз та моделювання спектрів КРС для серії зразків ХС Ge-As-Se.

4. Мешалкин А., Паюк А.П., Ревуцкая Л.А., Акимова Е., Стронский А.В., Присакарь А., Тридих Г., Абашкин В., Корчевой А., Горонескуль В.Ю.. Прямая запись поверхностного рельефа дифракционных решеток с использованием слоев селена как регистрирующих сред. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, 53, 2018, с.240-247.

5. Ревуцька Л.О., Денисова З.Л., Стронський О.В.. Нанесення плівок халькогенідних стекол з розчину: виготовлення, властивості, застосування (огляд). Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, 53, 2018, с.124-139.

Здобувачкою проведено аналіз існуючих методів виготовлення тонких халькогенідних плівок, зокрема нанесення з розчину.

6. Stronski A., Kavetskyu T., Revutska L., Kaban I., Shportko K., Baran J., Trzebiatowska M.. Stoichiometric deviations in bond distances in the mixed As_2S_3 - As_2Se_3 system: Raman spectroscopy and EXAFS studies. Journal of Non-Crystalline Solids. 521: p. 1-6, 2019. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119533. (SCOPUS, Web of Science Core Collection, Нідерланди)

Здобувачкою отримано, змодельовано і проаналізовано спектри комбінаційного розсіювання світла для серії зразків As-S-Se та проведено порівняння результатів моделювання з параметрами ближнього порядку, отриманими за допомогою методики EXAFS.

7. Stronski A., Revutska L., Meshalkin A., Paiuk O., Achimova E., Korchovy A., Shportko K., Gudymenko O., Prisacar A., Gubanova A., Triduh G.. Structural properties of Ag-As-S chalcogenide glasses in phase separation region and their application in holographic grating recording Optical Materials 94, p. 393-397, 2019. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.06.016. (SCOPUS, Web of Science Core Collection, Нідерланди)

Здобувачкою запропоновано багатошаровий нанокмползит $As_2S_3:Ag/Se$ для голографічного запису дифракційних решіток та проаналізовано зображення АСМ.

8. Revutska L., Shylenko O., Stronski A., Komanicky V., Bilanych V.. Electron-beam recording of surface structures on As-S-Se chalcogenide thin films. Physics and Chemistry of Solid State. Vol.21, №1, p. 391-395, 2020. DOI: 10.15330/pcss.21.1. (SCOPUS, Web of Science Core Collection)

9. Revutska L., Shylenko O., Stronski A., Komanicky V., Bilanych V. The formation of surface nanostructures on As-S-Ge chalcogenide film after e-beam exposure. KPI Science News, №1, p. 48-53, 2020. DOI: 10.20535/kpi-sn.2020.1.197958.

Здобувачкою запропоновано склади плівок халькогенідних стекол $As_{38}S_{36}Se_{26}$ та $As_3S_{77}Ge_{20}$ для електронно-променевого запису, здійснено запис та досліджено отриманий поверхневий рельєф.

10. Stronski A., Revutska L., Shportko K., Gudymenko O., Baran J, Trzebiatowska M., Oleksenko P. The influence of composition on short-range order of amorphous As_2S_3 - Sb_2S_3 chalcogenide alloys: a XRD and Raman study. Functional Materials, №2, 27, p.315-321, 2020. DOI: 10.15407/fm27.02.315 (Web of Science Core Collection, SCOPUS).

Здобувачкою отримано експериментальні результати рентгенівської дифракції для серій зразків халькогенідних стекол As_2S_3 - Sb_2S_3 , проведено аналіз і моделювання спектрів комбінаційного розсіювання світла та проведено розрахунок функцій парного розподілу.

Матеріали наукових конференцій

1. Revutska L.O., Shportko K.V., Stronski A.V., Baran J. Raman spectroscopy studies of Ge-As-S chalcogenide glasses. Proceedings of the IEEE International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2017. DOI: 10.1109/NAP.2017.8190387. (SCOPUS, Web of Science Core Collection)

Здобувачкою отримано експериментальні результати, проведено аналіз та моделювання спектрів комбінаційного розсіювання світла для серії зразків Ge-As-S.

2. Revutska L.O., Popovych M.V., Shportko K.V., Stronski A.V., Gudymenko A.Y., Gubanova A.O. Structural properties of Ag-As-S chalcogenide glasses. Proceedings

of the IEEE International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2018. DOI: 10.1109/NAP.2018.8915246. (SCOPUS, Web of Science Core Collection)

Здобувачкою проведено моделювання спектрів КРС, розраховано функції парного розподілу та проаналізовано спектри ІЧ-спектроскопії для серії зразків халькогенідних стекол As_2S_3 легованих сріблом.

Тези наукових конференцій:

1. Paiuk O., Revutska L., Stronski A., Gudymenko A., Gubanova A., Kryskov Ts. Structural properties of chalcogenide glasses As_2Se_3 doped with manganese. The 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 12–16 September 2016, Chisinau, Moldova, p.153.
2. Paiuk O., Revutska L., Stronski A., Gudymenko A., Senchenko O., Strelchuk V., Oleksenko P., Gubanova A., Kryskov Ts. Structural properties of chalcogenide glasses doped with manganese or silver. VII Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors, 26-30 вересня 2016, Дніпро, Україна, с.513-514.
3. Revutska L.O., Paiuk O.P., Stronski A.V., Gudymenko A.Y., Vuichyk M.V., Gubanova A.A., Kryskov Ts.A., Oleksenko P.F. Properties of As_2Se_3 chalcogenide glasses doped manganese. International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science SPO 2016, 27-30 October 2016, Kyiv, Ukraine, p.52-53.
4. Revutska L.O., Shportko K.V., Paiuk O.P., Stronski A.V., Baran J., Gubanova A.O., E.F. Venger. Compositional dependencies in the vibrational properties of GeAsSe chalcogenide glasses studied by Raman spectroscopy. Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем. 15-20 травня 2017, Яремче, Україна, с.88.
5. Revutska L. O., Shportko K. V., Paiuk O. P., Stronski A. V., Baran J., Gubanova A.O. Raman spectroscopy studies of Ge-As-Se chalcogenide glasses in the nanophase separation region. Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених НТУУ «КПІ». 25-26 травня 2017, Київ, Україна, с.60-63.
6. Revutska L.O., Shportko K.V., Paiuk O.P., Stronski A.V., Baran J. Nanostructured GeAsSe chalcogenide glasses: Raman spectroscopy studies. International Summer School

"Nanotechnology: from fundamental research to innovations". 19-26 August 2017, Mihovo, Ukraine, p.37.

7. *Revutska L.O.*, Paiuk O.P., Stronski A.V., Gudimenko O.Y., Shportko K.V., Gubanova A.O., Kryskov Ts.A., Kidalov V.V. Structure studies of Ag-doped As_2S_3 chalcogenide glasses. International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials". 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine, p.263.

8. *Revutska L.O.*, Paiuk O.P., Stronski A.V., Gudymenko A.Y., Vuichyk M.V., Kryskov Ts.A., Oleksenko P.F., Lahderanta E. Properties of As_2Se_3 chalcogenide glasses modified by manganese. 12 Міжнародна конференція "Взаимодействие излучений с твердым телом", 19-22 вересня 2017, Мінськ, Білорусь, с.190-192.

9. *Revutska L.O.*, Paiuk O.P., Stronski A.V., Vuichyk M.V., Gubanova A.O., Oleksenko P.F., Goroneskul V.Yu. Structural and optical properties of As_2S_3 chalcogenide glasses doped with silver. International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science, 26-29 October 2017, Kyiv, Ukraine, p.116-117.

10. Paiuk O.P., Meshalkin A., *Revutska L.*, Stronski A., Achimova E., Prisacar A., Triduh G., Abashkin V., Oleksenko P., Korchovy A. Surface patterning using As_2S_3 : Mn-Se nanomultilayer structures. International conference on chemistry and chemical education "Sviridov Readings", 10-13 April 2018, Minsk, Belarus, p.40-42.

11. Meshalkin A., Paiuk O., *Revutska L.*, Achimova E., Stronski A., Prisacar A., Triduh G., Abashkin V., Korchovy A. Direct surface-relief gratings recording using Se layers. International conference on chemistry and chemical education "Sviridov Readings", 10-13 April 2018, Minsk, Belarus, p.36-38.

12. *Revutska L.*, Shportko K., Stronski A., Baran J., Oleksenko P., Venger E. Raman spectroscopy studies of As-Se-S chalcogenide glasses. International conference on chemistry and chemical education "Sviridov Readings", 10-13 April 2018, Minsk, Belarus, p. 42-44.

13. *Revutska L.O.*, Popovych M.V., Stronski A.V., Gudymenko A.Y., Kryskov Ts.A. Structural properties of As_2S_3 chalcogenide glasses doped with silver. Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених НТУУ «КПІ», 26-27 квітня 2018, Київ, Україна, с.65-66.

14. Мешалкин А., Присакар А., Акимова Е., *Ревуцкая Л.*, Паюк А., Стронский А., Корчевой А. Запись дифракционных решеток на слоях азополимера полиэпоксипропилкарбазола. «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка», 17-19 травня 2018, Кременчук, Україна, с.51-52.
15. *Revutska L.O.*, Shportko K.V., Stronski A.V., Popovych M.V., Gudymenko A.Y., Baran J. Ge-As-S chalcogenide glasses: XRD and Raman study. «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка», 17-19 травня 2018, Кременчук, Україна, с. 53-54.
16. *Revutska L.*, Shportko K., Stronski A., Baran J., Oleksenko P., Venger E. X-ray diffraction and Raman study of As-Se-S chalcogenide glasses. “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”, 28 травня – 1 червня 2018, Одеса, Україна, с.91.
17. Meshalkin A., Paiuk O., *Revutska L.*, Stronski A., Achimova E., Prisacar A., Triduh G., Abashkin V., Oleksenko P., Korchovyi A. Recording of gratings and digital holograms using As_2S_3 :Mn-Se nanomultilayer composite structures. “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”, 28 травня – 1 червня 2018, Одеса, Україна, с.88.
18. *Revutska L.O.*, Popovych M.V., Shportko K.V., Stronski A.V., Gudymenko A.Y., Paiuk O.P., Kryskov Ts.A. The effect of the silver doping on the structural properties of As_2S_3 chalcogenide glasses. International school of crystallography, 1-10 June 2018, Erice, Italy, p. 221.
19. *Revutska L.O.*, Shportko K.V., Stronski A.V., Popovych M.V., Gudymenko A.Y., Paiuk O.P., Kryskov Ts.A. As_2S_3 doped with Mn or Ag: Raman and XRD study. Topical problems of semiconductor physics, 25-28 червня 2018, Трускавець, Україна, р.128-131.
20. *Revutska L.O.*, Meshalkin A., Popovych M.V., Shportko K.V., Stronski A.V., Achimova E., Korchovyi A., Paiuk O.P., Gudymenko A.Y., Gubanova A.O. Properties and applications of Ag-As-S chalcogenide glasses. Міжнародна наукова конференція «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах», 20–23 серпня 2018, Мінськ, Білорусь, с.242-247.
21. *Revutska L.O.*, Shportko K.V., Stronski A.V., Baran J., Gudymenko O.Y., Oleksenko P.F., Venger E.F. Structural properties of As-Se-S and As-S-Sb chalcogenide glasses.

International conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO, 27-30 August 2018, Kyiv, Ukraine, p.430.

22. Revutska L., Shportko K., Stronski A., Baran J., Oleksenko P., Venger E. Structural properties of amorphous $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ chalcogenide alloys studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. Conference on Solid State Chemistry. 16-21 September 2018, Pardubice, Czech Republic, p.198.

23. Shportko K., Revutska L., Baran J., Stronski A., and Venger E. Urbach-Martienssen tails in the IR spectra of amorphous As_xS_y and $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ alloys. E-MRS 2018 Fall Meeting. 17-20 September 2018, Warsaw, Poland, p. 103.

24. Revutska L.O., Meshalkin A., Popovych M.V., Shportko K.V., Stronski A.V., Achimova E., Korchovyi A., Paiuk O.P., Gudymenko A.Y., Gubanova A.O.. Ag-As-S chalcogenide glasses: Properties and applications. International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 25–28 September 2018, Chisinau, Moldova, p. 291.

25. Revutska L.O., Shportko K.V., Stronski A.V., Popovych M.V., Gudymenko A.Y., Paiuk O.P., Kryskov Ts.A. As-S doped with Mn, Ag, Ge: Raman and XRD study. Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors, 2-4 October 2018, Uzhhorod, Ukraine, p. 453-454.

26. Revutska L.O., Shportko K.V., Stronski A.V., Paiuk O.P., Gubanova A.O., Baran J., Oleksenko P.F., Goroneskul V.Yu. Structural properties of As_2S_3 chalcogenide glasses doped with silver and antimony. International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science SPO, 25-29 October 2018, Kyiv, Ukraine, p.45-46.

27. Revutska L.O., Shportko K.V., Stronski A.V., Baran J., Gudymenko O.Y., Kidalov V.V., Oleksenko P.F. Short-range order and nanophase separation in As-S-Sb and As-S-Se chalcogenide glasses. Міжнародна науково-практична конференція «Elements, devices and systems of electronic technique», 14-16 листопада 2018 р., Запоріжжя, Україна, с.59-60.

Здобувачкою проведено аналіз і моделювання спектрів КРС, розраховано функції парного розподілу серій зразків халькогенідних стекол As-S-Sb, As-Se-S, As-S-Ge, As-Se-Ge, $\text{As}_2\text{Se}_3\text{:Mn}$, $\text{As}_2\text{S}_3\text{:Ag}$.

28. Stronski A., Kavetsky T., *Revutska L.*, Kaban I., Shportko K., Baran J., Trzebiatowska M. Raman spectroscopy and EXAFS studies of structural peculiarities of As_2S_3 - As_2Se_3 chalcogenide glasses. Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем, 20-25 травня 2019, Яремче, Україна, с.115.
29. *Revutska L.*, Stronski A., Shportko K., Paiuk O., Gudymenko O., Gubanova A. Influence of Ag, Sb or Ge doping on short-range order of As-S chalcogenide glasses. International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides. 30 June – 4 July 2019, Chisinau, Republic of Moldova, p.38.
30. *Revutska L.O.*, Shportko K.V., Stronski A.V., Paiuk O.P., Gudymenko O.Y., Baran J., Trzebiatowska M., Gubanova A.O. XRD and Raman studies of structural peculiarities of chalcogenide glasses. International conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2019), 26-30 August 2019, Lviv, Ukraine, p.120.
31. Stronski A., Kavetsky T., *Revutska L.*, Kaban I., Shportko K., Gudymenko O., Baran J., Trzebiatowska M.. Structural properties of As_2S_3 - As_2Se_3 chalcogenide glasses: Raman, XRD, and EXAFS studies. IEEE International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, 15-20 September 2019, Odesa, Ukraine. Pt. 1, SSU, p. 01SSAN16-1.

Здобувачкою проведено аналіз і моделювання спектрів КРС, розраховано функції парного розподілу серій зразків халькогенідних стекол As-Se-S.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
SUMMARY	6
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	20
ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1	
ХАЛЬКОГЕНІДНІ СТЕКЛА: ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА	28
1.1. Вступ.....	28
1.2. Формування стекол	29
1.3. Структурні властивості. Аморфність. Близній порядок	30
1.4. Оптичні властивості халькогенідних стекол	35
1.5. Фотоіндуковані зміни у халькогенідних стеклах.....	37
1.6. Застосування	39
Висновки до розділу 1.....	41
РОЗДІЛ 2	
ВИГОТОВЛЕННЯ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ І ТОНКИХ ПЛІВОК ХС ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	42
2.1. Синтез об'ємних халькогенідних стекол методом гартування розплаву	42
2.2. Виготовлення тонких халькогенідних плівок	43
2.3. Виготовлення багатошарових нанокompозитів на основі ХС	44
2.4. Рентгеноструктурний аналіз	45
2.5. Функція парного розподілу (функція радіального розподілу атомної густини) .	46
2.6. Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла	51
2.7. Скануюча електронна мікроскопія.....	52
2.8. Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.....	54
2.9. Запис голографічних дифракційних ґраток.....	54
2.10. Атомно-силова мікроскопія	55
Висновки до розділу 2.....	56

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ.....	57
3.1. Функція парного розподілу стекол As_2S_3 : Ag	57
3.2. Функція радіального розподілу стекол As_2S_3 - Sb_2S_3	59
3.3. Функція парного розподілу стекол Ge-As-S.....	61
3.4. Функція радіального розподілу стекол As_2Se_3 : Mn	62
3.5.1 Функція парного розподілу стекол As-S-Se	64
3.5.2. EXAFS дослідження стекол As-S-Se	65
Висновки до розділу 3.....	70

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХС. СПЕКТРОСКОПІЯ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА	72
4.1. Спектри КРС стекол As_2S_3 : Ag	72
4.2. Спектри КРС стекол As_2S_3 - Sb_2S_3	76
4.3. Спектри КРС стекол As_2Se_3 : Mn.....	81
4.4. Спектри КРС стекол Ge-As-S.....	84
4.5. Спектри КРС стекол Ge-As-Se.....	88
4.6. Спектри КРС стекол As-S-Se	92
Висновки до розділу 4.....	97

РОЗДІЛ 5

ФОРМУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ РЕЛЬЄФІВ НА ТОНКИХ ПЛІВКАХ І НАНОКОМПОЗИТАХ НА ЇХ ОСНОВІ	98
5.1. Запис поверхневих структур електронним пучком на тонких плівках халькогенідних стекол	98
5.1.1. Механізм утворення поверхневого рельєфу на тонких плівках.....	99
5.1.2. Халькогенідні плівки $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$	101
5.1.3. Халькогенідні плівки $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$	106
5.2. Запис голографічних дифракційних решіток з використанням багатошарових наноккомпозитів As_2S_3 : Ag/Se	110

5.2.1. Дослідження прямого запису поверхневого рельєфу.....	110
5.2.2. Формування поверхневого рельєфу на багатошарових нанокompозитах	112
Висновки до розділу 5.....	112
ВИСНОВКИ.....	114
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	115
ДОДАТОК А.....	134

Перелік умовних скорочень

ХС – халькогенідні стекла

ФПР, $PDF(r)$ – функція парного розподілу

ФРРА – функція радіального розподілу атомної густини

РСА – рентгеноструктурний аналіз

ПГДП – перший гострий дифракційний пік

ФП – Фур'є перетворення

КРС – комбінаційне розсіювання світла

ЕДРС – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

ІЧ – інфрачервоний

АСМ – атомно-силова мікроскопія

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ОГ – оптична голографія

EXAFS – розширена тонка структура поглинання рентгенівських променів (extended X-ray absorption fine structure)

ДЕ – дифракційна ефективність

БП – ближній порядок

SC-плівки – плівки, виготовлені методом центрифугування з розчину (spin-coating)

BSE – електрони, розсіяні у зворотному напрямку (backscattering electrons)

SE – вторинні електрони (secondary electrons)

ВСТУП

Актуальність роботи. Створення та розробка нових матеріалів, що володіють комплексом наперед заданих фізичних властивостей – функціональних матеріалів, є однією з актуальних задач матеріалознавства та фізики конденсованого стану. Серед цих матеріалів особливе місце займають багатокомпонентні гетерогенні системи, що знаходяться в аморфному, нано-, мікрокристалічному станах. Одними із таких матеріалів є халькогенідні стекла (ХС).

ХС – це представники неоксидних стекол, що складаються з елементів четвертої або п'ятої групи періодичної таблиці та елементів-халькогенів – S, Se та Te. Завдяки прозорості в ІЧ області спектру, відносно великим значенням лінійного та нелінійного показника заломлення, ефективному прояву різноманітних фотоіндукованих процесів, халькогенідні стекла є перспективними матеріалами для приладів ІЧ оптики, в якості чутливих середовищ, елементів фотоніки, оптоелектроніки та ін. [1].

Відомо, що фізико-хімічні властивості халькогенідних стекол можна змінювати шляхом зміни складу, легування та дії зовнішніх чинників. Детальне вивчення структурних властивостей ХС дозволить глибше зрозуміти процеси утворення поверхневого рельєфу на тонких плівках та багатошарових халькогенідних наноструктурах і розширить можливості використання даних матеріалів в якості середовищ для запису інформації. Тому вивчення взаємозв'язку атомної структури і локальних та інтегральних фізичних властивостей модифікованих халькогенідних стекол є необхідним для вирішення ряду фундаментальних проблем фізики неупорядкованого стану, що визначає актуальність та практичну цінність дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі прикладної фізики Фізико-технічного інституту Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України у відділі фізики оптоелектронних приладів у рамках:

- держбюджетної науково-дослідної теми «Дослідження особливостей хвильових оптичних явищ наноструктурованих/нанокомпозитних середовищ та розробка технології функціональних матеріалів і структур оптоелектроніки» (ПІ-02-16) державний реєстраційний номер 0116U002606;

- міжнародного європейського проекту сьомої рамкової програми FP-7 SECURE R-2I №609534 “Implement Security Holograms Utilizing Diffractive Optical Elements based on Chalcogenide Glasses and Azopolymers”

- спільної україно-молдовської науково-дослідної роботи «Нові композитні функціональні матеріали і структури на основі халькогенідних напівпровідників та фотополімерів для оптичних та оптоелектронних застосувань» державний реєстраційний номер теми 0117U003395.

А також у рамках співпраці з Інститутом низьких температур і структурних досліджень (Вроцлав, Польща), з Інститутом прикладної фізики (Кишинів, Молдова) та стажування в Університеті ім. П.Й. Шафарика (Кошице, Словаччина).

Мета та завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення впливу складу, легування на структурні властивості об’ємних халькогенідних стекол і можливості прикладного застосування тонких халькогенідних плівок і багатошарових наноструктур на їх основі в якості матеріалів для голографії та отримання елементів фотоніки.

Реалізація поставленої мети передбачала розв’язання таких **наукових завдань**:

1. Проведення рентгеноструктурних та КРС-спектроскопічних досліджень систем ХС: As-S-Ge, As-S-Sb, As-Se-Ge, As-Se-S, As₂Se₃: Mn та As₂S₃:Ag для виявлення впливу зміни складу та легування на властивості стекол.

2. Здійснення електронно-променевого запису та дослідження сформованого поверхневого рельєфу на тонких плівках халькогенідних стекол As-S-Ge і As-Se-S.

3. Вивчення особливостей формування поверхневого рельєфу дифракційних решіток на багатошарових наноструктурах на основі ХС As₂S₃:Ag/Se шляхом голографічного запису.

Об'єкт дослідження – структурні властивості халькогенідних стекол As-Se-Ge, As-S-Sb, As-S-Ge, As-Se-S, As₂S₃: Ag, As₂Se₃: Mn; особливості формування рельєфів на тонких плівках As₃₈S₃₆Se₂₆ і As₃S₇₇Ge₂₀ та багатошарових наноструктурах As₂S₃: Ag/Se.

Предмет дослідження – фізичні закономірності впливу складу та легування на структурні характеристики халькогенідних стекол, ефекти, індуковані зовнішнім впливом у структурах на основі халькогенідних стекол.

Методи досліджень

У роботі були використані наступні експериментальні методи досліджень:

- метод рентгеноструктурного аналізу (РСА) для встановлення аморфності матеріалів та вивчення ближнього порядку халькогенідних стекол;
- метод спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС) для вивчення коливальних властивостей халькогенідних стекол;
- для встановлення хімічного складу виготовлених тонких плівок було використано метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС);
- електронно-променевий запис поверхневих рельєфів на тонких плівках здійснювався за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ);
- для запису поверхневого рельєфу на багатошарових наноструктурах використовувалася оптична голографія (ОГ);
- вивчення отриманих поверхневих рельєфів на тонких плівках та багатошарових нанокомпозитах за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ).

Наукова новизна одержаних результатів

Основні результати, які визначають наукову новизну дисертаційної роботи:

- Виявлено, що для розрізів As-S-Sb, As-Se-S, As₂Se₃:Mn відбуваються зміни у структурі ближнього порядку. Для систем As₂S₃:Ag, As-S-Ge – зміни неістотні.
- З'ясовано, що в композиційних розрізах As-S-Sb, As-Se-Ge, As-Se-S, As-S-Ge, As₂Se₃:Mn, As₂S₃:Ag при зміні композиції або легуванні сріблом і марганцем відбувається відносна зміна концентрації основних структурних одиниць та нестехіометричних молекулярних фрагментів.

- Показано можливість прямого електронно-променевого запису на халькогенідних плівках $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ та $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$. Формування рельєфу добре описується експоненційною залежністю від часу експозиції та може бути поясненим зарядовою моделлю.
- Показано, що композитні багатошарові наноструктури $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}/\text{Se}$ дають можливість реалізувати одностадійний голографічний запис поверхневого рельєфу дифракційних ґраток без стадії селективного травлення.

Практичне значення одержаних результатів

Проведені дослідження розширюють наукове підґрунтя щодо розуміння структури халькогенідних стекел, дають змогу оптимізувати процеси утворення поверхневого рельєфу на тонких плівках та багатошарових халькогенідних наноструктурах. Отримані результати показують перспективність використання даних матеріалів в якості середовищ для запису інформації та виготовлення оптичних елементів.

Особистий внесок здобувачки

У даній дисертаційній роботі узагальнені результати експериментальних досліджень, що були виконані авторкою одноосібно або разом з іншими співробітниками Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Інституту прикладної фізики (Кишинів, Молдова), Інституту низьких температур і структурних досліджень (Вроцлав, Польща) та Університету П.Й. Шафарика (Кошице, Словаччина). Постановка завдань та визначення напрямів дослідження, обговорення отриманих результатів, формулювання висновків здійснювались разом з науковим керівником д. ф.-м. н. Стронським О.В.

Структурні дослідження з використанням РСА були виконані в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України авторкою разом з к.ф.-м.н. Гудименком О.Й. Аналіз результатів дифракції рентгенівських променів та розрахунки функцій радіального розподілу атомної густини було проведено здобувачкою особисто. Спектри КРС вимірювались в Інституті низьких температур і структурних досліджень (Вроцлав, Польща) та у співробітництві з к.ф.-м.н. Шпортьком К.В., Ph.D. Тжебятівською М., Prof. Бараном Я., к.ф.-м.н. Паюком О.П. Моделювання та аналіз спектрів КРС були виконані авторкою особисто.

Виготовлення тонких плівок ХС та електронно-променевий запис на плівках було проведено в Ужгородському національному університеті та в Університеті П.Й. Шафарика (Кошице, Словаччина) авторкою разом з асп. Шиленком О., Ph.D. Команіцкім В., к.ф.-м.н. Біланичем В.С. Дослідження отриманих поверхневих рельєфів на плівках ХС за допомогою АСМ авторка проводила особисто. Виготовлення багатошарових нанокompозитів, голографічний запис та дослідження дифракційної ефективності виконувались в Інституті прикладної фізики (Кишинів, Молдова) у співробітництві з к.ф.-м.н. Паюком О. П., Sc. Res. Мешалкіним А., Dr. Sc. Акімовою Є., Sc. Res. Прісакаром А., Sc. Res. Трідухом Г. Дослідження отриманих поверхневих рельєфів на багатошарових нанокompозитах за допомогою АСМ проводились в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України здобувачкою разом з к.ф.-м.н. Корчовим А. А.

Підготовка наукових статей та тез конференцій проводилась разом із співавторами. Авторка особисто приймала участь у конференціях і представляла наукові результати у формі усних та стендових доповідей.

Апробація результатів дисертації

Результати досліджень доповідались та обговорювались на 28 всеукраїнських та міжнародних конференціях: 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (Кишинів, Молдова, 2016); VII Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (Дніпро, Україна, 2016); 17th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science SPO 2016 (Київ, Україна, 2016); XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (Яремче, Україна, 2017); XV Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених (Київ, Україна, 2017); International Summer School "Nanotechnology: from fundamental research to innovations" (Мигово, Чернівецька обл., Україна, 2017); 5th International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2017 (Чернівці, Україна, 2017); Міжнародна конференція "Взаимодействие излучений с твердым телом" (Мінськ, Білорусь, 2017); IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (Затока, Україна, 2017); 18th International Young Scientists Conference Optics

and High Technology Material Science SPO (Київ, Україна, 2017); International conference on chemistry and chemical education “Sviridov Readings” (Мінськ, Білорусь, 2018); Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених НТУУ «КПІ» (Київ, Україна, 2018); «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (Кременчук, Україна, 2018); “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (Одеса, Україна, 2018); International school of crystallography (Еріче, Італія, 2018); Topical problems of semiconductor physics (Трускавець, Україна, 2018); Міжнародна наукова конференція «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (Мінськ, Білорусь, 2018); International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2018 (Київ, Україна, 2018); IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (Затока, Україна, 2018); Conference on Solid State Chemistry (Пардубіце, Чехія, 2018); E-MRS 2018 Fall Meeting (Варшава, Польща, 2018); International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (Кишинів, Молдова, 2018); VIII Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (Ужгород, Україна, 2018); 19th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science SPO-2018 (Київ, Україна, 2018); Міжнародна науково-практична конференція «Елементи, прилади та системи електронної техніки (Elements, devices and systems of electronic technique)» (Запоріжжя, Україна, 2018); XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (Яремче, Україна, 2019); 9th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides (Кишинів, Молдова, 2019); International conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2019 (Львів, Україна, 2019); IEEE 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (Одеса, Україна, 2019).

Публікації

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 10 статтях у фахових вітчизняних та міжнародних наукових журналах (5 з них включені до міжнародної

науково-метричної бази SCOPUS), у 2 статтях у збірниках праць конференцій (входять до міжнародної науково-метричної бази SCOPUS) та 31 тезі доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації

Дисертація складається із анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку. Робота містить 133 сторінки у тому числі: 114 сторінок основного тексту, 54 рисунки, 18 таблиць, список використаних джерел із 197 найменувань на 19 сторінках.

РОЗДІЛ 1

Халькогенідні стекла: загальна характеристика

1.1. Вступ

Халькогенідні стекла (ХС) – це неоксидні стекла, основними елементами яких є елементи халькогени: сірка, селен або телур. Типові бінарні системи халькогенідних стекел: As-S, As-Se, Ge-S, Ge-Se та ін.; потрійні системи: As-S-Se, Ge-S-Se, Ge-Se-Te, As-Se-Te, Ge-As-Se-Te та ін. Відмінною особливістю цих стекел є широкий діапазон прозорості в ІЧ області спектру, великі значення лінійного і нелінійного показника заломлення, прояв багатьох фотоіндукованих процесів, квазістабільність. На основі цих властивостей ХС мають багато практичних застосувань у ІЧ оптиці, оптоелектроніці, технологіях запису та збереження інформації [1].

Халькогенідні стекла були відкриті у 50-х роках ХХ століття. Систематизація фізичних та фізико-хімічних властивостей, а також опис процесів склоутворення халькогенідних напівпровідників були представлені у монографії Б.Т. Коломійця у 1963 році [2], а потім доповнені у роботах Раусона [3], Борисової [4] та Фельца [5]. Вперше можливість використання шарів ХС і систем ХС-метал в якості середовищ реєстрації була показана групою дослідників із Інституту фізики напівпровідників НАН України у середині 60-х років минулого сторіччя [6], [7]. Зображення були отримані на шарах ХС (Рис.1.1) і тонкоплівкових системах ХС–метал (переважно – срібло). Такі ефекти як «фотографічна чутливість тонких напівпровідникових шарів» та «фотографічна чутливість тонких шарів напівпровідника та металу» заклали початок для численних досліджень у цих напрямках [1].



Рис.1.1 Перші зображення отримані на тонких шарах халькогенідних стекел:
ліворуч – шари Sb_2S_3 , праворуч – As_2S_3 [6].

Дослідження середовищ для реєстрації на основі халькогенідних склоподібних напівпровідникових матеріалів показують, що під впливом електромагнітного випромінювання у результаті складних фізико-хімічних процесів, середовище змінює свої базові оптичні властивості: положення краю оптичного поглинання, коефіцієнти пропускання, відбиття, заломлення. Зазвичай край смуги поглинання матеріалу під впливом лазерного випромінювання зміщується в сторону більших довжин хвиль (ефект фотозатемнення) [1], [8]. Властивостям та фотоіндукованим процесам у халькогенідних стеклах присвячено значну кількість робіт [1], [9]–[14], що показує актуальність та перспективність цих матеріалів.

1.2. Формування стекол

Процеси формування та структуру утвореної аморфної фази ілюструє залежність, що наведена на Рис. 1.2. При температурі плавлення T_m може відбуватися кристалізація – цей процес супроводжується різкою зміною об'єму. Рідка фаза також може перейти у переохолоджений стан при високій швидкості охолодження, більш в'язкий зі зниженням температури, а після температури склування T_g – формується тверда фаза. Цю тверду фазу називають склом, температуру, за якої переохолоджена рідина стає твердим тілом – температурою склування (T_g – glass transition temperature). Під час формування скла об'єм і температура змінюються поступово.

Температури склування T_g і плавлення T_m можуть бути пов'язані емпіричним правилом, що було сформульоване Каузманою, у відповідності з яким у склоутворюючих системах у широкому інтервалі температур (100-2000K) і для багатьох класів сполук при швидкостях гартування 10^{-1} - 10^2 K/с приведена температура склування описується наступним наближеним співвідношенням: $T_g/T_m \approx 2/3$ [5]. Температури плавлення та склування деяких аморфних речовин наведені у Таблиці 1.1 [5].

Температуру склування можна вважати мірою термічної стабільності стекол. Чим вище значення T_g тим у більш широких температурних межах існує скло без зміни форми [5]. Вище температури склування у загальному випадку починається кристалізація. Під тенденцією розплавів до склування розуміють «силу інерції», що

зберігає склоутворюючий розплав при деяких умовах у рідкому стані, сповільнюючи процеси кристалізації [5].

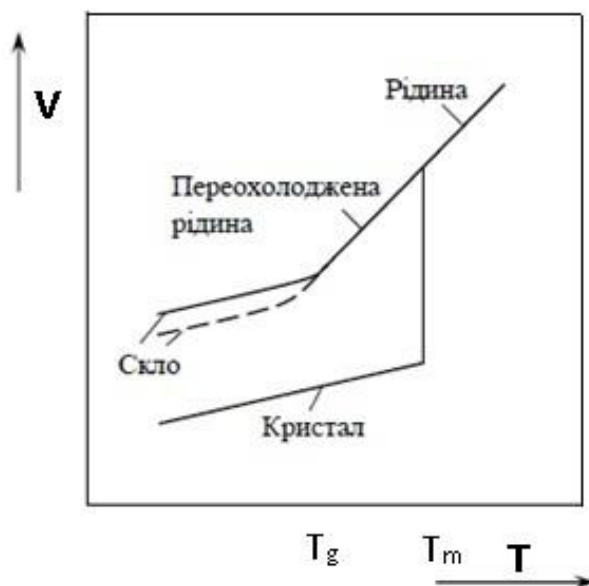


Рис. 1.2 Залежність об'єму від температури для розплаву, скла та кристалу [1].

Таблиця 1.1

Температури плавлення та склування деяких аморфних речовин [5].

Речовина	Температура плавлення, T_m (К)	Температура склування, T_g (К)	T_g/T_m
Se	493	305	0,62
Fe ₄ Se ₄	603	455	0,75
As ₂ S ₃	592	447	0,76
As ₂ Se ₃	648	445	0,69
As ₂ Te ₃	685	380	0,55
GeS ₂	1123	765	0,68
GeSe ₂	1013	665	0,66

1.3. Структурні властивості. Аморфність. Близький порядок

Аморфними називають такі матеріали, для яких характерними є відсутність залежності властивостей від напрямку, наявність раковистого злому при розломі чи розколі, відсутність кристалічних областей як у компактному стані, так і в дисперсному. Аморфні речовини, як і гази та рідини – ізотропні [5].

У некристалічних (аморфних) речовинах відсутня трансляційна симетрія у розташуванні атомів (тобто дальній порядок, англ. long-range order), проте існує

упорядкованість у розташуванні їх частин. Це пов'язано з їх нерівномірним розташуванням у просторі, зокрема, через скінченність розмірів атомів. Розташування атомів в аморфних тілах на відстанях, що відповідають декільком міжатомним відстаням називають ближнім порядком (БП, англ. short-range order). Для багатокомпонентних систем БП у значній мірі визначається хімічними зв'язками, характерними для різних сортів атомів речовини [5].

У багатьох некристалічних матеріалах порядок поширюється на більші міжатомні відстані, ніж ті, що відповідають БП. Виходячи з цього, було введено новий тип порядку – середній (англ. medium-range order). Він характеризує міжатомні відстані в діапазоні 0,5-1 нм та відіграє важливу роль у контролі фізичних властивостей твердих неупорядкованих матеріалів [15]–[18]. Тим не менш, однозначного та чіткого пояснення природи та властивостей середнього порядку для некристалічних матеріалів все ще бракує.

Для отримання інформації про структурні властивості халькогенідних стекол зазвичай використовують дифракційні методи дослідження [19]–[22]. У результаті розсіювання монохроматичного рентгенівського випромінювання аморфними ХС, отримується дифракційна картина, притаманна для рідин та газів. Оскільки, чим менші області з періодичною будовою, тим сильніше відбувається розсіювання на багатьох площинах і замість гострих дискретних максимумів на дифрактограмах спостерігаються розмиті інтерференційні кільця. Це свідчить про розподіл величин міжатомних відстаней. Для визначення структурних властивостей ХС використовують функцію парного розподілу (ФПР, англ. pair distribution function) [23], [24] або функцію радіального розподілу атомної густини, яка обчислюється як Фур'є-перетворення кутової залежності інтенсивності випромінювання розсіяного на зразкові. ФПР показує розподіл міжатомних відстаней і дає змогу визначити найбільш ймовірні міжатомні відстані та значення координатних чисел. Проте ФПР не містить інформацію про тип міжатомних відстаней, що формують той чи інший пік ФПР. Тому для аналізу структури стекол варто застосовувати структурні моделі з аналогічними експериментальними даними [25].

Для опису структури стекол використовують дві протилежні теорії: кристалітну модель (запропонована акад. О.О. Лебедевим) [26] та модель неперервної неупорядкованої сітки Захаріасена [27]. Моделювання структури стекол у рамках кристалітної теорії, як правило, припускає розрахунок модельних кривих інтенсивності розсіяного випромінювання за допомогою зворотного Фур'є-перетворення ФПР кристалічних аналогів [26]. На основі порівняння отриманих функцій з аналогічними експериментальними кривими для стекол, що досліджуються, роблять висновок про структурні фрагменти відповідного кристалічного аналога та розміри цих фрагментів [25]. У свою чергу, теорія Захаріасена базується на твердженні, що в стеклах зберігаються основні структурні одиниці, що характерні для відповідних кристалічних матеріалів [27]. Але неупорядковане поєднання таких структурних фрагментів призводить до виникнення неперервної просторової сітки, в якій відсутня періодичність, симетрія та дальній порядок. Для побудови тривимірної структури стекол у рамках цієї моделі використовують методики комп'ютерного моделювання (метод Монте-Карло, релаксаційний метод і метод молекулярної динаміки), які полягають у отриманні конфігурації атомів (методом ітерацій), що відповідає локальному мінімуму на поверхні потенціальної енергії [25].

Доповненням до результатів рентгенівської дифракції може бути дослідження структури ХС за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання світла [22], [28]–[30]. Оскільки КРС також надає інформацію про ближній порядок, а саме про основні структурні одиниці, способи з'єднання структурних одиниць та ін. [31]–[33]

Особливості ближнього порядку розглянемо на прикладі добре вивчених бінарних систем халькогенідних стекол – As_2S_3 та As_2Se_3 [8], [29], [34], [35].

1.3.1. Бінарна система As_2S_3

У кристалічному стані As_2S_3 зустрічається у природі у вигляді аурипігмента, що ймовірно має гідротермальне походження [5]. Як показано на Рис. 1.3а, в аурипігменті тригональні структурні групи $[\text{AsS}_3]$ зв'язані через місткові атоми сірки в двовимірну сітку [5]. Під час досліджень системи арсен-сірка було

встановлено, що область склоутворення становить від 4,0 до 46,1 ат.% арсену, причому стабільними є зразки із вмістом As від 15,6 до 46,1 ат.% [4].

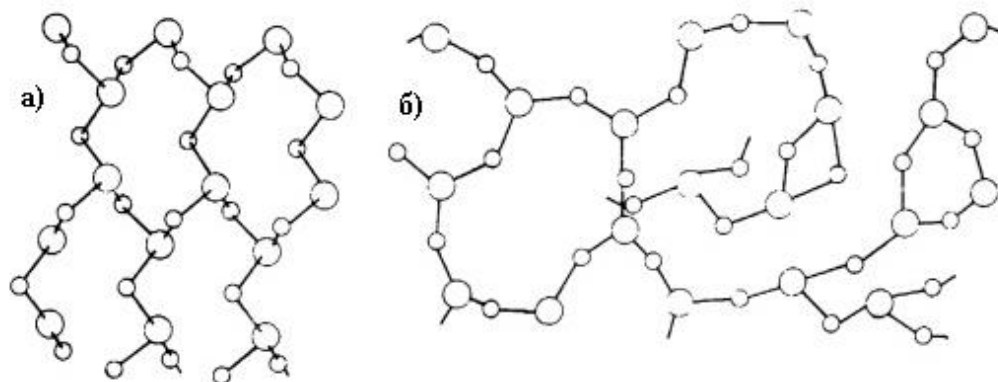


Рис.1.3. а – Шарувата структура кристалічного As_2S_3 ; б – Структура неупорядкованої сітки склоподібного As_2S_3 [5].

Дослідження даних стекол методами рентгенівської дифракції та ІЧ-спектроскопії свідчать про наявність структурних одиниць $\text{AsS}_{3/2}$ [5]. Результати спектроскопії КРС показують, що до основних структурних одиниць стекол As_2S_3 належать: пірамідальні одиниці $\text{AsS}_{3/2}$ та нестехіометричні одиниці з гомополярними зв'язками As-As та S-S (структурні одиниці As_4S_4 , As_4S_3 , S_8 -кільця та ін.) [8], [31].

Першими структуру ближнього порядку склоподібних халькогенідів арсену досліджували Вайполін і Порай-Кошиць [36]. За даними цих робіт, у склоподібного As_2S_3 радіус першої координаційної сфери становить $r_1=2,25\text{-}2,30$ Å, а координаційні числа $Z_{\text{IS}}(\text{As})\approx 3$, $Z_{\text{IAS}}(\text{S})\approx 2$ (Рис. 1.4).

Варто зазначити, що ці параметри співставні із тими, що характерні для кристалічного стану. Значення координаційних чисел у склоподібному As_2S_3 Вайполін і Порай-Кошиць [36] розглядають як свідчення шаруватого розташування атомів.

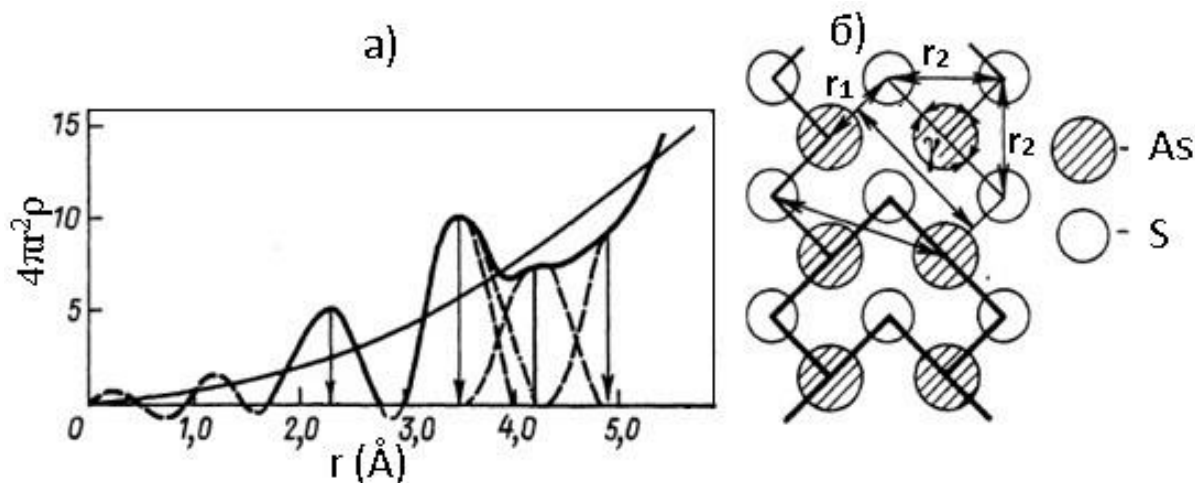


Рис. 1.4. а – Крива радіального розподілу атомів у склоподібному As_2S_3 ;
б – Модель структури склоподібного As_2S_3 [4].

1.3.2. Бінарна система As_2Se_3

До одних із перших робіт, в яких вивчалась структура склоподібного As_2Se_3 належать наступні роботи [19], [36], [37]. Використовуючи фотографічні методики реєстрації дифракційної картини As_2Se_3 , автори отримали найкоротшу міжатомну відстань, що дорівнює 2,44 Å. На Рис. 1.5 приведена крива радіального розподілу атомів у склоподібному As_2Se_3 . Структурні максимуми знаходяться на відстаннях $r_1=2,4$ Å, $r_2=3,8$ Å, $r_3=4,6$ Å, $r_4=6,0$ Å. Площі під першими трьома максимумами ФРРА становлять: $A_1=2,9$, $A_2=8$, $A_3=6$. В область першого максимуму ФРРА потрапляють значення радіусів першої координаційної сфери аморфних арсену ($r_1=2,49$ Å) і селену ($r_1=2,36$ Å). Значення r_1 близьке до суми ковалентних радіусів атомів арсену і селену, як і в кристалі. Вперше модель структури склоподібного As_2Se_3 було представлено у роботі [37]. Особливість структури полягає в шаруватому розташуванні атомів [4]. Основними структурними одиницями селенідних стекол As_2Se_3 є пірамідальні одиниці $\text{AsSe}_{3/2}$, а також присутні структурні одиниці As_4Se_4 , Se_8 -кільця та ін. [8], [31], [38].

Введення арсену у склоподібний селен спричиняє суттєву стабілізацію його електропровідності. Стабілізуюча роль арсену викликана утворенням тривимірної ковалентно пов'язаної сітчастої структури селеніду арсену, що забезпечує безперешкодний рух носіїв струму [4].

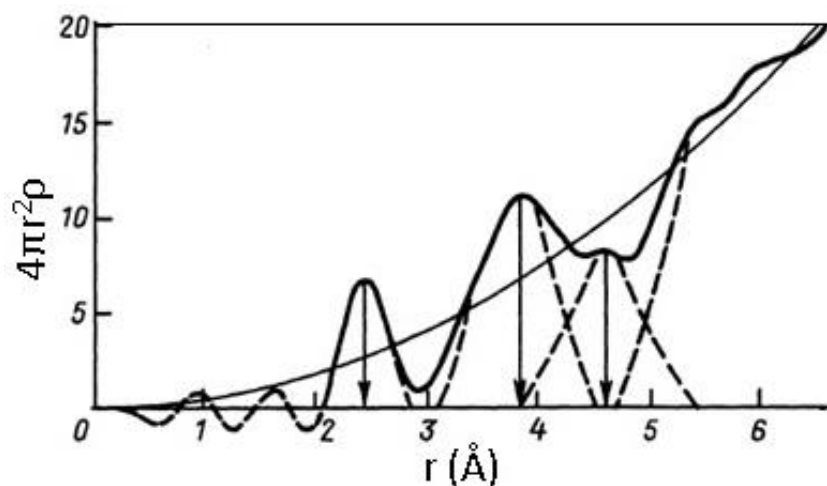


Рис. 1.5 Крива радіального розподілу атомів у склоподібному As_2Se_3 [4].

1.4. Оптичні властивості халькогенідних стекол

Халькогенідні стекла належать до твердих тіл, що мають ширину забороненої зони $E_g > 2$ еВ, тобто вони можуть передавати випромінювання у ближньому, середньому та дальньому ІЧ діапазонах спектру (Таблиця 1.2).

Таблиця 1.2

Фізичні властивості різних класів стекол.

Скло	Фононна енергія (см^{-1}) [39]	Область пропускання (мкм) [39]	Показник заломлення, n		
			$\lambda=633$ нм	$\lambda=1,5$ мкм	$\lambda=12$ мкм
As_2S_3	350	0,5-6	2,61[40]	2,44[40]	2,35[40]
As_2Se_3	360	0,8-12		2,8 [41]	2,77 [41]
BaF_2	440-650	0,25-6.5	1,47 [42]	1,47[42]	1,37[42]
SiO_2	1150	0,25-2	1,46[43]	1,44[43]	1,7[43]

Діапазон прозорості халькогенідних стекол залежить від складу і знаходиться в межах від 0,5 мкм до 6 мкм для стекол на основі сульфідів та від 0,8 до 12 мкм для селенідних стекол. Значення показника заломлення також залежать від складу скла, як видно з Таблиці 1.2.

Оптичні властивості халькогенідних стекол поблизу краю смуги фундаментального поглинання визначаються особливостями будови енергетичних зон. Локалізовані електронні стани у забороненій зоні призводять до появи області

експоненціального спадання у спектральній залежності коефіцієнту однофотонного поглинання (Рис. 1.6).

На краю смуги фундаментального поглинання, в області енергії фотона $h\nu > E_g$ (область Тауца, позначено 1 на Рис. 1.6), де E_g – оптична ширина забороненої зони, спектр поглинання аморфних напівпровідників описується параболічною залежністю:

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (1.1)$$

де B – коефіцієнт пропорційності.

В області $h\nu < E_g$ (позначено 2 на Рис. 1.6) спектр поглинання описується експоненціальною функцією:

$$\alpha = \alpha_g \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{E_U}\right) \quad (1.2)$$

E_U – характеристична енергія Урбаха, а відповідна ділянка спектру на краю смуги фундаментального поглинання носить назву області Урбаха або «хвоста Урбаха». Наявність області Урбаха пов'язана з локалізованими станами у забороненій зоні, що є спільною властивістю всіх аморфних напівпровідників. У халькогенідних стеклах при зменшенні енергії фотона, область Урбаха переходить в область повільного спадаючого слабого поглинання, або «хвіст слабого поглинання» (позначено 3 на Рис. 1.6).

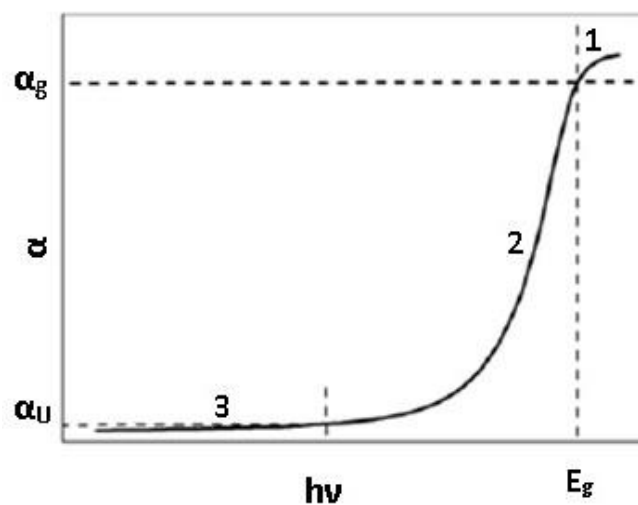


Рис. 1.6 Край смуги фундаментального поглинання халькогенідних стеклок: 1 – область Тауца; 2 – область Урбаха; 3 – область слабого поглинання [4].

Оптичні властивості халькогенідних стекол As_2S_3 та As_2Se_3 вивчались у серії робіт [15], [39], [44]–[51].

1.5. Фотоіндуковані зміни у халькогенідних стеклах

Фотоіндуковані процеси включають різноманітні незворотні та зворотні зміни фізичних та хімічних властивостей під впливом актинічного випромінювання [1], [52]–[56]. До явищ, що властиві халькогенідним стеклам відносять наступні: фотокристалізація (або фотоаморфізація), фотополімеризація, фоторозкладання, фоторозширення або фотостягнення, фотовипаровування, фоторозчинення (фотодифузія) металів (таких як Ag, Cu, та ін.), світлоіндуковані зміни у локальній атомній структурі. Ці ефекти супроводжуються змінами ширини забороненої зони, показника заломлення та коефіцієнта оптичного поглинання. Структурні дослідження об'ємного розширення з використанням РСА показані на Рис. 1.7 [57].

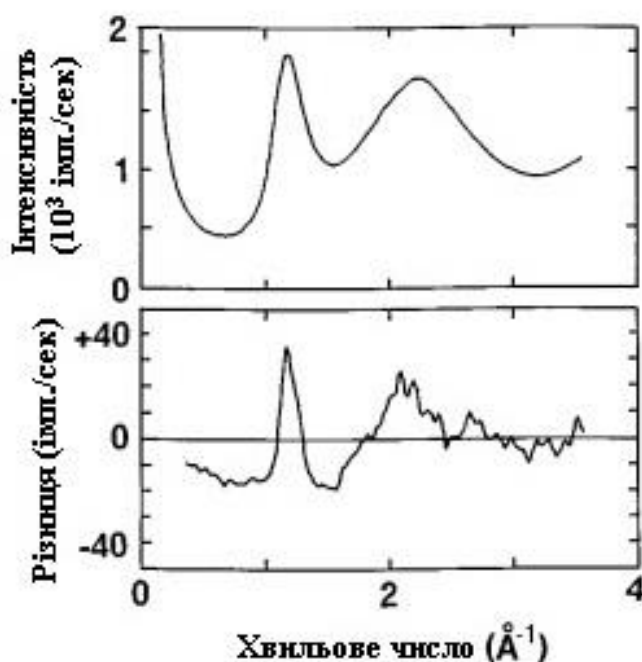


Рис. 1.7. Рентгенограма скла As_2S_3 (вгорі) і зміна інтенсивності (внизу), викликаної освітленням у забороненій зоні [57].

На верхньому рисунку (Рис. 1.7) видно, що перший гострий дифракційний пік розташований при значенні хвильового числа $Q \sim 1,2 \text{ \AA}^{-1}$. Нижня крива показує різницю в інтенсивності між відпаленим і освітленим станами, а позитивні значення

різниці вказують на зменшення інтенсивності рентгенівського випромінювання при освітленні. Таким чином, результати свідчать про те, що інтенсивність піку зменшується під дією світла. Крім того, пік розширюється асиметрично. Ця асиметрична зміна може бути інтерпретована як прояв міжшарового розтріскування [57]. Такі фотоіндуковані зміни ХС в основному обумовлюються їх структурною гнучкістю [58].

Відпал халькогенідних стекол також може вплинути на фотоіндуковані зміни. Зокрема, незворотні ефекти виникають у плівках отриманих вакуумним осадженням, тоді як зворотні ефекти виникають у добре відпалених плівках, а також в об'ємних стеклах.

Зміни локальної атомної структури спостерігаються при освітленні халькогенідів фотонами з енергією поблизу оптичної забороненої зони. Хоча фотоіндуковані ефекти також можуть спостерігатися на більш довгих хвилях вони зазвичай вимагають більш високих інтенсивностей [58].

Ефекти фотозатемнення є чутливими до гідростатичного тиску і можуть бути термічно стертимі відпалом поблизу температури склування. Фотоіндукована анізотропія виникає, коли скло або плівка піддається впливу лінійно поляризованого світла. Коли халькогенідні стекла піддаються впливу коротких лазерних імпульсів, індукуються великі нелінійності Керрівського типу. Також у халькогенідних стеклах була виявлена стабільна фотоіндукована генерація другої гармоніки. Ці фотоіндуковані ефекти можуть бути використані для виготовлення ґраток, хвилеводів і т. д. [58].

Світлочутливість тонкопліткових систем ХС–метал (переважно – срібло) визначається фотостимульованою дифузією металу в ХС. Під час експонування таких структур у місцях опромінення срібло проникає в ХС, утворюючи фотолегований шар. Властивості цього шару суттєво відрізняються від властивостей вихідного шару ХС та шару металу. Зокрема, фотолеговані шари ХС мають високу хімічну стійкість по відношенню до лужних травників, які легко розчиняють вихідні шари ХС. Це дає можливість створювати рельєфні зображення відповідно до розподілу актинічного випромінювання [1].

Фотостимульовані процеси між шарами ХС–метал та деякі їх практичні застосування були добре описані в монографії [8].

1.6. Застосування

Халькогенідні стекла мають ряд практичних застосувань, серед яких: ксерографічні, термопластичні і голографічні середовища, фоторезисти, сенсори, оптичні фільтри, нелінійні елементи, тонкоплівкові хвилеводи тощо [5], [58]–[63].

Завдяки широкому вікну прозорості в ІЧ-області халькогенідні волокна добре підходять для хімічно чутливих застосувань, оскільки коливання більшості молекул знаходяться в інфрачервоній області. Халькогенідні волокна можуть використовуватися у волоконно-оптичних хімічних сенсорних системах для кількісного дистанційного виявлення та ідентифікації хімічних речовин у сумішах [58].

Халькогенідні стекла також застосовуються у технологіях оптичного запису (наприклад, CD, DVD і Blu-ray Disc) [64]–[67]. Основний принцип запису в них базується на тому, що імпульси з низькою енергією нагрівають скло вище температури склування та стимулюють швидку кристалізацію ХС. Тоді як високоенергетичні імпульси нагрівають плівку вище температури плавлення і спричиняють аморфізацію. Різне відбивання кристалічної та аморфної фаз використовують для розрізнення між значеннями “1” і “0”, що і потрібно для запису та зчитування інформації [1].

ХС мають практичні застосування в якості неорганічних фоторезистів для VLSI літографії (англ. Very Large-Scale Integration – схеми надвеликого рівня інтеграції) надзвичайно високої роздільної здатності. Різноманітні структури (зокрема, поверхневі рельєфи) отримані за допомогою процесів фотодифузії, перспективні як для створення масивних компонент для ІЧ дифракційної оптики, так і для малорозмірних елементів інтегральної оптики й оптоелектроніки. Перевагою дифракційних оптичних елементів є використання дифракції, а не відбивання або пропускання як у звичайних масивних елементах (дзеркалах, лінзах та фільтрах), що робить їх значно легшими [1].

Значна увага останнім часом приділяється наноколоїдам на основі халькогенідних стекол [68], [69]. Зокрема, новим цікавим властивостям напівпровідникових наночастинок, що виникають внаслідок підсилення локального поля наночастинок у колоїдних суспензіях. Практичні застосування колоїдних розчинів базуються на їх швидкому відгуку і великим оптичним нелінійностям [68], [69].

У роботах [31], [32], [59], [70]–[76] було запропоновано та описано технологічні процеси виготовлення голограмних дифракційних решіток та голограмних оптичних елементів з використанням ХС в якості середовищ для реєстрації та зберігання інформації. Результати проведених досліджень дозволили встановити особливості формування рельєфів голограмних дифракційних решіток та розробити нові підходи для отримання високоякісних рельєфних структур оптичних елементів.

Можливість виготовлення та використання багатошарових композитних наноструктур на основі халькогенідних стекол в якості середовищ для запису було запропоновано *S. Kikineshi* [77]. До переваг багатошарових нанокомпозитів на основі ХС можна віднести одержання поверхневих рельєфів без етапу селективного травлення (безпосередньо під час запису). Тому розробка методів одностадійного виготовлення поверхневих рельєфів вважається перспективною для виготовлення планарних дифракційних оптичних елементів [77]–[81]. Багатообіцяючими також є нанокомпозитні матеріали на основі халькогенідних стекол і органічних речовин [82], [83]. Таке поєднання ХС і полімерів дозволяє оптимізувати чутливість, покращити стабільність реєструючого середовища та спростити технологію їх виготовлення.

Сучасні дослідження халькогенідних стекол спрямовані на розширення функціональних можливостей в області оптичної сенсорики, нелінійної та дифракційної оптики, технологій запису та зберігання інформації. Одним із найактуальніших завдань є створення нових матеріалів на основі ХС для використання їх в якості реєструючих середовищ. Завдяки можливості керування фізико-хімічними властивостями ХС шляхом зміни складу, легування і дії зовнішніх чинників та отримання поверхневого рельєфу під час одностадійного запису (без

селективного травлення) на тонких плівках та багатошарових нанокompозитах, халькогенідні стекла є перспективними для створення оптичних елементів.

Висновки до розділу 1

Сучасні інформаційні технології потребують нових та ефективних рішень в області запису та зберігання інформації. Ключовим напрямком для вирішення цих задач є розробка нових функціональних матеріалів. Одними із таких матеріалів є халькогенідні стекла для яких властиві: прозорість в ІЧ області спектру, відносно великі значення лінійного та нелінійного показника заломлення та прояв різноманітних фотоіндукованих явищ. Це робить їх перспективними матеріалами для створення приладів ІЧ оптики, середовищ для запису інформації, елементів фотоніки, оптоелектроніки та ін.

На основі літературного огляду можна зробити висновок, що фізико-хімічні властивості халькогенідних стекел можна змінювати шляхом зміни складу, легування та дії зовнішніх чинників. Для кращого розуміння локальних та інтегральних фізичних властивостей ХС та процесів утворення поверхневого рельєфу на тонких плівках та багатошарових халькогенідних наноструктурах слід детально вивчити структурні властивості ХС.

На основі цього у дисертаційній роботі були поставлені наступні завдання:

- Провести рентгеноструктурні та КРС-спектроскопічні дослідження систем ХС: As-S-Ge, As-S-Sb, As-Se-Ge, As-Se-S, As_2Se_3 : Mn та As_2S_3 : Ag для виявлення впливу зміни складу та легування на властивості стекел.
- Здійснити електронно-променевий запис 2D структур на тонких плівках халькогенідних стекел As-S-Ge та As-Se-S та дослідити особливості формування поверхневих рельєфів.
- Дослідити особливості формування поверхневого рельєфу дифракційних решіток на багатошарових наноструктурах As_2S_3 :Ag/Se шляхом голографічного запису.

РОЗДІЛ 2

Виготовлення халькогенідних стекол і тонких плівок ХС та методики досліджень властивостей

2.1. Синтез об'ємних халькогенідних стекол методом гартування розплаву

Найбільш важливі властивості халькогенідних стекол пов'язані з їх широким оптичним вікном прозорості, яке може бути збільшене від видимого до дальнього ІЧ випромінювання. Оптичне вікно дуже чутливе до наявності домішок, а найбільш клопітними домішками є кисень, водень, вода та нерозчинні домішки. Кисень утворює хімічні зв'язки з сильним поглинанням, як правило, в діапазоні 11-13 мкм. Водень призводить до утворення зв'язків H-S або H-Se з центром поглинання відповідно 4,2 та 4,5 мкм. Поглинання молекулами води проявляється близько 2,9 мкм та 6,2 мкм [5]. Одним із головних завдань методики синтезу халькогенідних стекол є мінімізування наявності цих домішок.

Оскільки синтез халькогенідних стекол повинен здійснюватися за відсутності кисню та вологи, його зазвичай проводять в інертній атмосфері або у вакуумі. Для виготовлення ХС використовують різні методики виготовлення: золь-гель (англ. sol-gel), хімічне осадження з парової фази (англ. chemical vapor deposition), випаровування, розпилення (англ. sputtering), але найпоширенішим є метод гартування розплаву [39].

Об'ємні зразки ХС As-Se-Ge, As-S-Sb, As-S-Ge, As-Se-S, As₂S₃: Ag, As₂Se₃: Mn були виготовлені методом гартування розплаву. На етапі підготовки проводилось зважування вихідних елементів високої чистоти (~99,9999%), розміщення сировини у попередньо очищеній кварцовій ампулі, з якої згодом було відкачено повітря до залишкового тиску приблизно 10⁻³ Па (Рис. 2.1). Після цього ампула герметично закривалася і поміщалася у піч для проведення реакції та процесу гомогенізації. Швидкість нагріву становила 1 – 2 °C/хв., температура гомогенізації – 600–950 °C, залежно від складу скла і відповідно від температури склування. Етап гомогенізації розплаву тривав 24 години, після цього розплав охолоджувався в режимі технологічної печі. Об'ємний шматок скла, отриманий у процесі плавлення нарізали

на плоскопаралельні пластинки. Перед дослідженнями зразки стекел було відшліфовано та відполіровано.

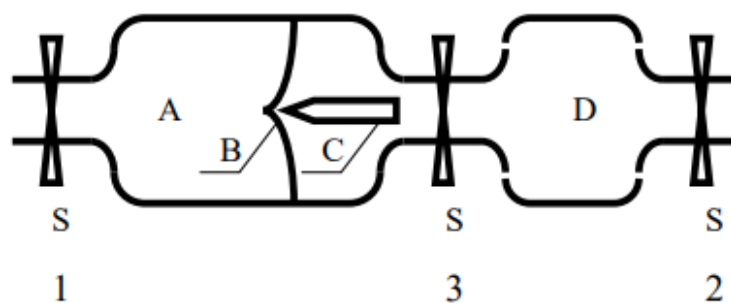


Рис.2.1. Спеціальна кварцова ампула для приготування стекел. А – частина для очищення; В – крихка стінка, що розділяє обидві частини; С – стрижень для злому крихкої стінки; D – частина для синтезу стекел і преформ; S_1 , S_2 , S_3 – вакуумні ущільнення [39].

2.2. Виготовлення тонких халькогенідних плівок

Для отримання аморфних халькогенідних тонких плівок доступні різні методи: термічного випаровування (англ. thermal evaporation technique) [84]–[86], метод розпилювання (англ. sputtering technique) [87], імпульсного лазерного осадження [84], [88], [89], нанесення плівок із розчину шляхом центрифугування (англ. spin-coating) [90]–[92], [93]*, іскрового випаровування [94] та ін.

Для виготовлення плівок $As_3S_{77}Ge_{20}$ та $As_{38}S_{36}Se_{26}$ було використано метод термічного вакуумного випаровування як найбільш доступний. Спочатку наважку порошку халькогенідного скла ($As_{40}S_{30}Se_{30}$, $As_4S_{66}Ge_{30}$) масою 1 г розміщували у тиглі і нагрівали під вакуумом (резистивний нагрів). Потім отриманий розплав випаровували, парову фазу осаджували на сапфірові підкладки у вигляді плівок з товщинами $\sim 4,6$ мкм для $As_{38}S_{36}Se_{26}$ та $\sim 8,3$ мкм для $As_3S_{77}Ge_{20}$.

Ця методика добре підходить для халькогенідних стекел через їх низьку температуру плавлення. Проте у разі випаровування скла, що містить складові з різними температурами плавлення та/або тиском пари, плівка може мати склад відмінний від складу вихідного матеріалу. Тому хімічний склад плівок після осадження перевірявся за допомогою методики ЕДРС.

2.3. Виготовлення багатошарових нанокompозитів на основі ХС

Виготовлення багатошарових структур на основі халькогенідних стекл здійснювалося в одному технологічному циклі з використанням почергового термічного вакуумного нанесення через стаціонарний екран з отворами Se та ХС As_2S_3 легованого сріблом на скляну підкладку, що неперервно оберталася при кімнатній температурі (Рис. 2.2).

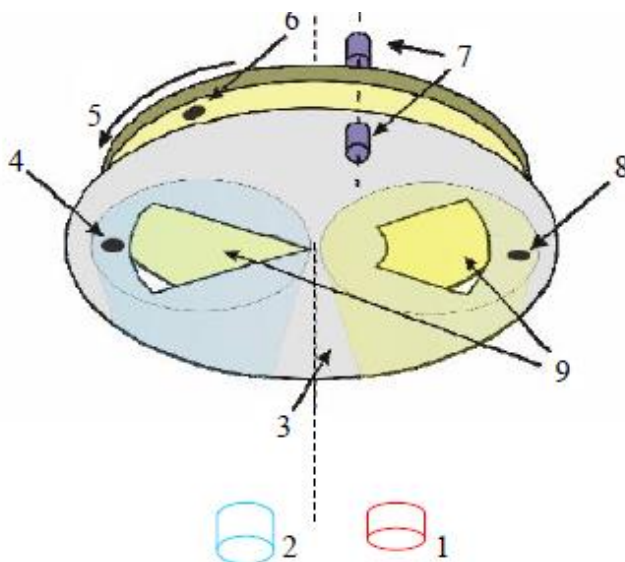


Рис. 2.2 Схематичне зображення установки для виготовлення багатошарових нанокompозитів на основі ХС у вакуумі: 1 – випаровувач ХС; 2 – випаровувач Se; 3 – стаціонарна заслінка; 4, 8 – стаціонарні кварцові мікробалансні датчики; 5 – тримач зразків, що обертається; 6 – кварцовий мікробалансний датчик на тримачі зразків; 7 – оптоволоконна спектроскопія; 9 – отвори у заслінці [1].

Технологія дозволяє контролювати товщину осаджених шарів у межах від 0,005 до 3,0 мкм за допомогою двох інтерференційних сенсорів товщини на довжині хвилі 0,95 мкм у режимі пропускання. Загальна товщина композиту визначалася з використанням атомно-силової мікроскопії та інтерференційного мікроскопу МП-4. Товщина кожного нан шару обчислювалася шляхом ділення загальної товщини на число повних обертів зразка [1].

Багатошарові наноструктури As_2S_3 : Ag/Se загальною товщиною $d \sim 1560$ нм складалися із ~ 64 шарів As_2S_3 : Ag та ~ 64 шарів Se. Період модуляції отриманої структури становив ~ 24 нм. Процедура приготування зразків (Рис. 2.2) була

аналогічною до тої, що описана у роботах [81], [95]. Схему структури отриманого зразка представлено на Рис. 2.3: на скляній підкладці (1) одночасно осаджувалися шари ХС (2) та Se (4), область перекриття шарів (3) – нанокомпозит із шарів ХС та Se, що по чергово змінюються.

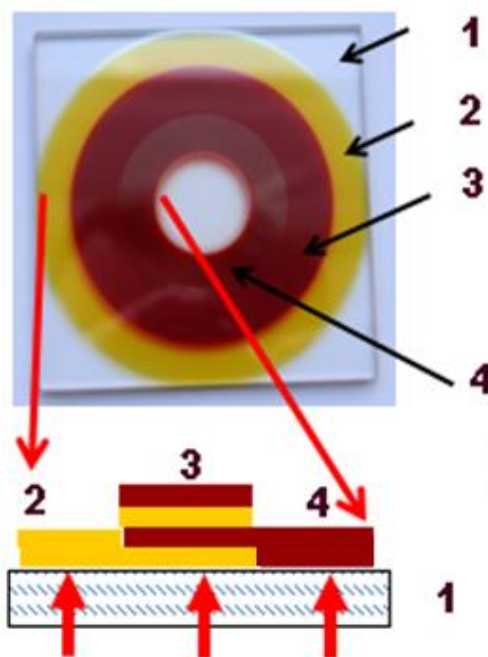


Рис. 2.3 Схема структури зразка: 1 – скляна підкладка; 2 – шар ХС As_2S_3 : Ag; 3 – багатошаровий нанокомпозит As_2S_3 : Ag/Se; 4 – шар Se [80], [96].

2.4. Рентгеноструктурний аналіз

Найрозповсюдженішими методами вивчення атомної будови речовини є методи пов'язані із застосуванням рентгенівського випромінювання, а саме дифракції променів на впорядкованих атомних структурах – рентгеноструктурний аналіз. Цей метод дозволяє досить точно оцінювати взаємне розташування атомів у впорядкованих матеріалах, параметри їх теплових коливань і т.д. [97]. Математично дифракція описується законом Брега: $2d\sin\theta = n\lambda$, де d – міжатомна відстань, θ – кут між падаючим (або дифрагованим) променем та відповідною площиною матеріалу, n – ціле число, що відповідає порядку дифракції [98]. Зазвичай у рентгенодифракційному експерименті, інтенсивність дифрагованого випромінювання вимірюється як функція від кута 2θ [99].

Рентгеноструктурні дослідження проводилися за допомогою дифрактометра ARL X'tra (Thermo Scientific) з використанням монохроматичного випромінювання $\text{CuK}\alpha$ з довжиною хвилі $\lambda=0,154$ нм при кімнатній температурі. Напруга на аноді становила 45 кВ, струм – 30 мА. Дифракційні спектри прописувались θ - θ -скануванням в діапазоні 2–140 градусів у покроковому режимі з кроком сканування $0,2^\circ$ та часом набору в точці 5 с.

Дифрактометр ARL X'tra Thermo Scientific складається з таких основних елементів: джерело випромінювання (рентгенівська трубка), монохроматор для вибору довжини хвилі, щілини для регулювання форми променя та детектор (Рис. 2.4).

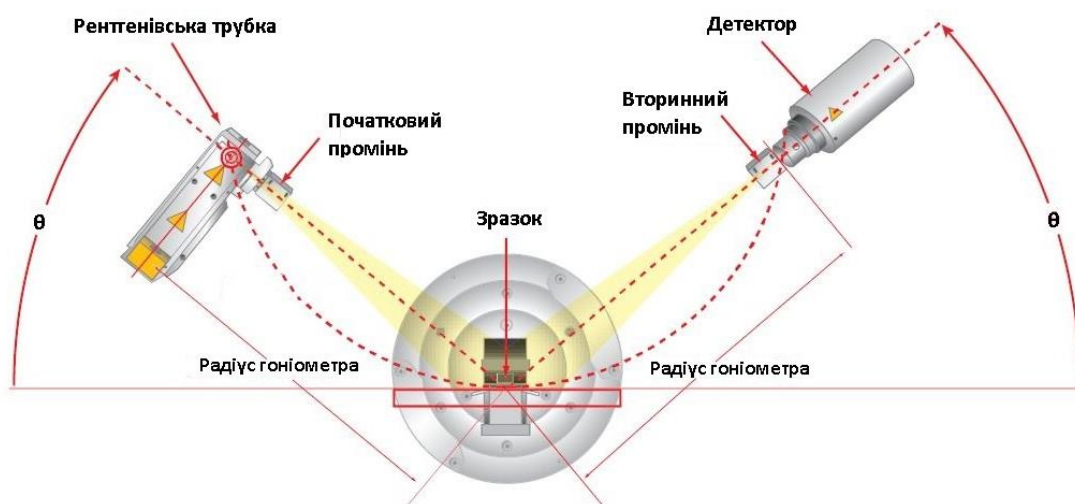


Рис.2.4 Схематичне зображення рентгенівського дифрактометра ARL X'tra (Thermo Scientific) у режимі θ - θ -сканування [100].

2.5. Функція парного розподілу (функція радіального розподілу атомної густини)

Ближній порядок у некристалічних матеріалах характеризують функцією парного розподілу $PDF(r)$, що є густиною ймовірності існування в об'ємі пари часток на відстані r одне від одної [5], [101]. Функція $PDF(r)$ залежить тільки від модуля відстані, оскільки аморфні речовини вважають однорідними та ізотропними. Кількість відстаней між частинками у сферичному шарі, що знаходиться між сферами радіусів r та $r+dr$, пропорційна $4\pi r^2 dr$. Звідси умови нормування функції $PDF(r)$:

$$\frac{1}{V} \int_0^\infty PDF(r) 4\pi r^2 dr = 1, \quad (2.1)$$

де V – об'єм, що займають N частинок.

Якщо ввести функцію $\rho(r)$ так, що $4\pi r^2 \rho(r) dr$ – це середнє число частинок у сферичному шарі товщиною dr на відстані r від центра вибраного атома. Умовою нормування функції $\rho(r)$ є умова:

$$\frac{1}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) dr = N \quad (\text{при } N \gg 1) \quad (2.2)$$

Із (2.1) і (2.2) знаходимо зв'язок між $PDF(r)$ та $\rho(r)$:

$$PDF(r) = \frac{V}{N} \rho(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (2.3)$$

де ρ_0 – середня густина матеріалу [5].

Для аморфних матеріалів функція $PDF(r)$ є неперервною і осцилюючою біля 1. При збільшенні r функція $PDF(r) \rightarrow 1$ розташування частинок стає рівноймовірним. З умови $PDF(r) \sim 1$ визначається розмір області впорядкованості. Радіуси координаційних сфер визначають за положенням піків кривої $PDF(r)$, а за їх розмиттям – дисперсію відстаней між частинками [101].

Розглянемо розрахунок інтенсивності когерентного розсіяння конфігурацією з N атомів, що займають об'єм V . Напрямо монохроматичного пучка рентгенівських променів, визначимо одиничним вектором s_0 . Розглянемо випромінювання, розсіяне у напрямку одиничного вектора s' . Для зручності вводиться вектор: $s = \frac{2\pi}{\lambda} (s' - s_0)$, $s = |s| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, де λ – довжина хвилі випромінювання, 2θ – кут розсіяння.

Визначимо положення атомів у момент часу t відносно якого-небудь вибраного початку векторами $r_1, r_2, \dots, r_p, \dots, r_q, \dots$, а їх функції атомного розсіяння $f_1, f_2, \dots, f_p, \dots, f_q, \dots$. Інтенсивність I когерентного випромінювання, розсіяного конфігурацією атомів:

$$I(s) \sim \sum_{p=1}^N f_p^2 + \sum_{p \neq q}^N f_p f_q \exp(-isr_{pq}) \quad (2.4)$$

де $r_{pq} = r_p - r_q$, $|r_{pq}| = r$ – радіальна відстань атома q від p [101].

Використовуючи формулу (2.4), що виражає інтенсивність розсіяного випромінювання, яка відповідає даній миттєвій конфігурації атомів і, вважаючи, що атоми однакові, отримаємо інтенсивність когерентного випромінювання розсіяного аморфним твердим тілом [101]:

$$I(s) \sim f^2 N + \sum_p^{p \neq q} \sum_q^q f_p f_q \exp(-isr_{pq}) \quad (2.5)$$

Розглянемо однорідні ізотропні тіла, тобто тіла, в яких середній радіальний розподіл частинок, що розсіюють випромінювання, сферично симетричний. Для таких об'єктів розподіл інтенсивності в дифракційній картині залежить тільки від кута розсіювання [5], [101].

Вираз (2.5) слід усереднити за всіма можливими конфігураціями. Визначимо середнє значення у подвійній сумі, що відноситься до атомів p і q . Ймовірність того, що атом p знаходиться в елементі об'єму dV_p на векторній відстані r_p від початку, а атом q в той же час знаходиться в об'ємі dV_q на векторній відстані r_q дорівнює $dV_p dV_q / V^2 PDF(r)$ [101]. Функція ймовірності $PDF(r)$ є сферично симетричною функцією відстані між двома атомами і однакова для будь-якої пари атомів одного сорту. Середнє значення тих часток інтенсивності розсіяного випромінювання, які вносять в неї атоми p і q визначається шляхом множення членів виразу (2.5), що відносяться до конкретних атомів на ймовірність $PDF(r)$ та інтегруванням отриманого результату по всім можливим елементам об'єму, тобто по всій сфері як для dV_p , так і для dV_q [101]. Середні значення для всіх доданків у подвійній сумі однакові, а їх кількість $N(N-1)$, тоді середнє значення інтенсивності дорівнює:

$$I \sim f^2 [N + N(N-1) \iint_V PDF(r) \cdot \exp(-isr_{pq}) \frac{1}{V^2} dV_p dV_q] \quad (2.6)$$

Оскільки $PDF(r) \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$, подвійний інтеграл у виразі (2.6) можна записати наступним чином:

$$\iint_V \exp(-isr_{pq}) \frac{1}{V^2} dV_p dV_q \quad (2.7)$$

Його значення нескінченно мале всюди, крім $s=0$. Для обрахунку інтеграла

$$\iint_V (1 - PDF) \exp(-isr_{pq}) \frac{1}{V^2} dV_p dV_q \quad (2.8)$$

розмістимо початок координат в атом p , а кут між r_{pq} і s позначимо α [101]. Тоді

$$sr_{pq} = 4\pi r \cdot \frac{\cos\alpha \sin\alpha}{\lambda^2} = sr \cos\alpha \text{ і інтеграл (2.8) дорівнює:}$$

$$\frac{1}{V} \iint_V 2\pi(1 - PDF)r^2 \exp(-isr \cdot \cos\alpha) \sin\alpha \cdot d\alpha dr \quad (2.9)$$

Межі інтегрування по α від 0 до π , а по r від 0 до ∞ , так як для $r \rightarrow \infty$ $PDF(r) \rightarrow 1$ [101]. Після інтегрування (2.8) по α і підставивши отриманий вираз в (2.7) отримаємо:

$$I(s) \sim f^2 \left[N - \frac{4\pi \cdot N(N-1)}{V} \int_0^\infty (1 - \text{PDF}) r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr \right] \quad (2.10)$$

За допомогою формули (2.10) можна експериментально визначити функцію $\text{PDF}(r)$ і $\rho(r)$ на основі спостереження когерентної складової експериментальної інтенсивності розсіювання [101].

Зробивши у виразі (2.10) заміну $N-1$ через N , оскільки N велике число, отримаємо:

$$I(s) \sim N f^2 \left\{ 1 - 4\pi \int_0^\pi [\rho_0 - \rho(r)] r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr \right\} \quad (2.11)$$

або

$$s \cdot i_2(s) = 4\pi \int_0^\pi [\rho(r) - \rho_0] r \cdot \sin(sr) dr \quad (2.12)$$

де (2.13) – інтерференційна функція [5], [101]:

$$i_2(s) = \frac{I(s)}{N f^2} - 1 \quad (2.13)$$

Застосовуючи до (2.12) теорему про інтеграл Фур'є, отримаємо функцію радіального розподілу атомної густини:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \cdot i_2(s) \cdot \sin(sr) dr \quad (2.14)$$

Формула (2.14) застосовується для розрахунку ФРРА для системи з атомів одного сорту, визначаючи інтерференційну функцію із експериментального розподілу інтенсивності розсіяного випромінювання електронів, нейтронів або рентгенівських променів [19], [102].

2.5.1. Поправки до ФПР

Для отримання коректних функцій парного розподілу під час розрахунку необхідно вводити поправки на фон, поляризацію (формула 2.15), поглинання (формула 2.16), виключити (розрахунковим або експериментальним шляхом) малокутове і комптонівське (некогерентне) розсіювання рентгенівських променів. Фактори розсіювання f виражаються в електронних одиницях, тому необхідно експериментальні криві інтенсивності нормувати – привести до електронних одиниць. Нормуванню слід приділяти значну увагу, оскільки від нього залежить достовірність отриманих кривих ФПР (ФРРА). В основному дослідниками

використовуються дві основні методики для нормування: за «хвостами» кривої інтенсивності (в дальній області брегівських кутів) та за площею під нормованою кривою розсіювання [102].

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cdot \cos^2(2\varphi)}{1 + \cos^2(2\varphi)} \quad (2.15)$$

де $2\varphi = 26,56^\circ$ – кут відбивання від кристала монохроматора,

$$A = \frac{1}{2M} \cdot \frac{\sin(2\theta - \alpha)}{\sin\alpha + \sin(2\theta - \alpha)} \quad (2.16),$$

де M – лінійний коефіцієнт поглинання, що дорівнює:

$$M = \rho_0 \cdot \sum C_i M_i \quad (2.17),$$

де C_i – концентрація компонент; ρ_0 – густина матеріалу; M_i – масові коефіцієнти поглинання окремих атомів речовини. Наприклад, для атомів As і Se: $M_{As} = 76,5 \text{ см}^2/\text{г}$; $M_{Se} = 82,8 \text{ см}^2/\text{г}$.

Нормування за «хвостами» полягає в тому, що при великих кутах розсіювання інтерференційні ефекти слабо виражені і експериментальні криві відрізняються від розрахованих на постійний коефіцієнт [102]. Нормування за площею під експериментальною кривою базується на законі збереження енергії, згідно якого інтеграл (по оберненому простору) інтенсивності когерентного розсіювання на N молекулах дорівнює інтегралу незалежного атомного розсіювання:

$$\int_0^\infty \frac{I(s)}{N} s^2 ds = C_S \sum_{a=1}^m n_a f_a^2(s) s^2 ds \quad (2.18)$$

При подвійному нормуванні (як радить автор статті [102]) та при правильно проведеному експерименті із врахуванням усіх поправок коефіцієнт нормування за площею C_S має приблизно дорівнювати одиниці. У разі невірно зробленого нормування можуть виникнути додаткові піки, що є хибними та не несуть інформації про структуру зразка [102].

2.5.2. Похибки ФПР

Різні джерела похибок та їх вплив на функції парного розподілу були детально описані у роботах [103]–[105]. Для мінімізації похибок у ФПР необхідно:

- ретельно налаштувати експериментальну установку РСА,
- добре відкалібрувати довжину хвилі рентгенівського випромінювання,

- зменшити небажане фонове розсіювання та розсіювання від зразка шляхом оптимізації експериментальної установки,
- проводити вимірювання рентгеноструктурних даних для великих діапазонів хвильових векторів ($Q > 30 \text{ \AA}^{-1}$) з відповідним кроком та дуже хорошою статистичною точністю [106].

Зібрані таким чином рентгеноструктурні дані слід акуратно зводити до ФПР, використовуючи максимально точні дані хімічного складу, густини та коефіцієнти поглинання рентгенівських променів для зразків, що вимірюються.

Враховуючи те, що точність експериментальних вимірювань у нашому випадку краща (вища чутливість експериментального обладнання та менший крок зчитування по куту θ), ніж у роботах [105], [107] можна зробити висновок, що основний вклад у величину похибки робить крок дискретизації при моделюванні ФПР. Відповідно до рекомендацій, наведених у статті [107] крок дискретизації було взято $\delta r = 0,01$.

2.6. Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла

Друга частина структурних досліджень ХС пов'язана з використанням спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (або Раманівського розсіювання) — непружного розсіювання світла на молекулах речовини, при якому частота розсіяної хвилі змінюється на величину частоти власних коливань молекули. КРС-спектроскопія є більш чутливою до довжини, міцності та розташування зв'язків у матеріалі, ніж до хімічного складу. Особливо КРС спектроскопія корисна для дослідження структури аморфних матеріалів. Як правило, спектри КРС аморфних твердих тіл демонструють широкі смуги, розташовані на позиціях хвильових чисел, які відповідають коливанням певних структурних одиниць [108].

Для дослідження ХС використовувались експериментальні установки з неперервним лазером з довжиною хвилі 785 нм та імпульсним Nd:YAG лазером з довжиною хвилі 1064 нм. Такі параметри збудження є оптимальними для ХС, оскільки на цих довжинах хвиль у зразках не відбувається фотостимульованих структурних перетворень.

Спектри комбінаційного розсіювання світла ХС вивчалися за допомогою установок наведених у Таблиці 2.1. Вимірювання проводились при кімнатній температурі із роздільною здатністю 1см^{-1} .

Таблиця 2.1

Експериментальні установки спектроскопії КРС

Зразки	Установка	Лазер
As_2Se_3 : Mn	Фур'є спектрофотометр Bruker IFS-55 Equinox з приставкою FRA-106	Nd:YAG ($\lambda=1,06$ мкм)
As-S-Se As-S-Sb Ge-As-S Ge-As-Se	Фур'є спектрофотометр Bruker IFS 88 з приставкою FRA-106 (256 сканувань в кожному експерименті) із застосуванням та Ge детектора з охолодженням рідким азотом	Nd:YAG ($\lambda=1,06$ мкм)
As_2S_3 : Ag	Спектрофотометр IsoPlane SCT-320 з CCD PyLoN 400BR eXcelon, Princeton Instruments	StarBright 785 XM ($\lambda=785$ нм)

Отримані спектри комбінаційного розсіювання світла для стекол було проаналізовано за допомогою програмного забезпечення CoRa [109]. Похибка контролювалася методом найменших квадратів і становила не більше 2%.

2.7. Скануюча електронна мікроскопія

Електронно-променевий запис на тонких плівках ХС здійснювався за допомогою скануючого електронного мікроскопа Tescan модель VEGA (Рис. 2.5а).

Принципова схема СЕМ Tescan включає: джерело електронів, оптичну схему для фокусування електронів і сканування (електронну колону), камеру із зразком і детектори для реєстрування сигналу, а також систему відкачки для створення вакууму у мікроскопі (Рис. 2.5б) [110]. Залежно від механізму реєстрації сигналу розрізняють декілька режимів роботи СЕМ: режим електронів, розсіяних у зворотному напрямку (англ. backscattering electrons, BSE), режим вторинних електронів (англ. secondary electrons, SE), режим катодолюмінісценції, характеристичних рентгенівських променів, поглиненого струму і переданих електронів [110].

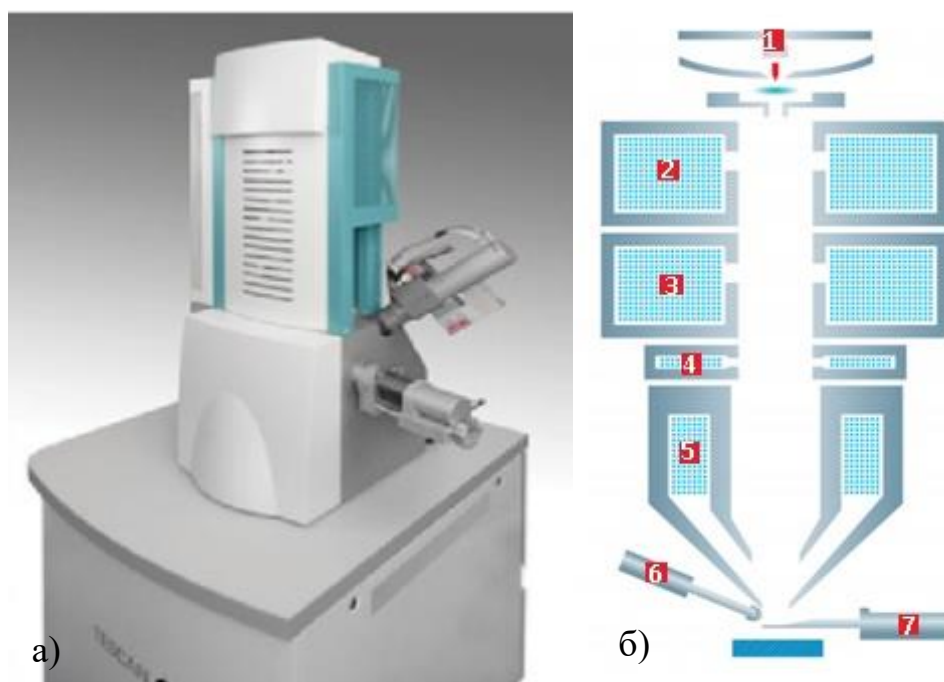


Рис. 2.5 а – Скануючий електронний мікроскоп Tescan VEGA;

б – Принципова схема скануючого електронного мікроскопа Tescan VEGA: 1 – вольфрамова нитка – джерело електронів; 2 – перша конденсуюча лінза; 3 – друга конденсуюча лінза; 4 – проміжна лінза; 5 – об'єктивна лінза; 6 – SE детектор, 7 – BSE детектор [111] .

Зразки халькогенідних плівок As-S-Se та As-S-Ge закріплювали на столику за допомогою вуглецевої клейкої стрічки та поміщали у камеру SEM. Після цього у режимі низького вакууму в атмосфері азоту при тиску 10 Па електронним пучком на плівках прописувалися квадратні матриці розміром 100x100 мкм з певної кількості точок. Відстань між точками складала 6,6 мкм і 10 мкм. Величина дози опромінення варіювалась від 12 мКл·см⁻² до 12 Кл·см⁻². Прискорювальна напруга становила $V = 30$ кВ, розмір пучка дорівнював $B = 640$ нм, струм пучка електронів складав $I = 19$ нА. Доза експозиції G визначалася за виразом: $G = I \cdot t / S$ (мкКл·см⁻²), де S – опромінена область (площа поперечного перерізу пучка електронів орієнтована на поверхню плівки).

2.8. Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії

Для визначення хімічного складу плівок використовувався метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (англ. Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDX, EDRS чи EDS). Його можливості дослідження значною мірою обумовлені тим, що кожен елемент має атомну структуру з характерним спектром [112].

Хімічний склад виготовлених халькогенідних плівок визначали за допомогою скануючого електронного мікроскопа Tescan VEGA з використанням кремнієвого дрейфового детектора Oxford Instruments.

2.9. Запис голографічних дифракційних ґраток

Запис голографічних дифракційних ґраток здійснювався за допомогою РР-поляризації записуючих пучків з використанням зеленого DPSS лазера (532 нм) з потужністю 34 мВт (схема запису на Рис. 2.6). Загальна схема запису дифракційних решіток описана в [95].

Для зчитування дифракційної ефективності ґраток було використано червоний лазер з довжиною хвилі 650 нм.

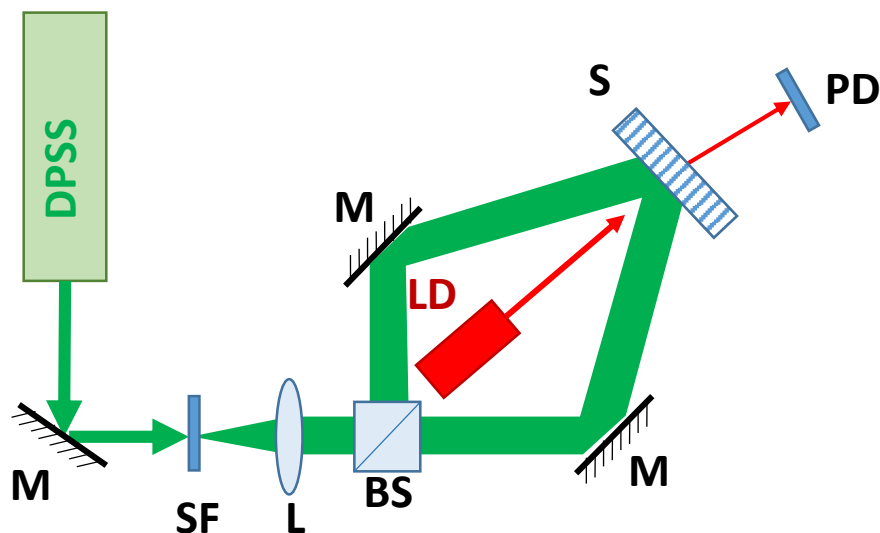


Рис. 2.6 Схема запису голографічних дифракційних решіток: DPSS – твердотільний лазер з діодною накачкою, M – дзеркало, SF – просторовий фільтр, L – коліматор, BS – світлороздільний кубик, LD – лазерний діод, S – зразок, PD – фотодіод [80], [96].

2.10. Атомно-силова мікроскопія

Морфологію поверхонь плівок після електронно-променевого запису вивчали за допомогою атомно-силового мікроскопу Bruker модель ICON (Рис. 2.7), а отримані голографічні решітки на поверхні багатошарових нанокompозитів досліджувались з використанням Nanoscope-IIIa Dimension 3000.

В основі АСМ лежить дослідження контурів поверхні за допомогою спеціального скануючого зонду (голки). Високоточне переміщення зонду забезпечується за допомогою п'єзoeлектричних елементів. Переміщуючись над нерівною поверхнею, зонд підіймається і опускається. Ці вертикальні переміщення детектуються, отриманий сигнал аналізується і перетворюється у зображення поверхні [113]–[115].



Рис.2.7 Атомно-силовий мікроскоп Bruker ICON [116].

Сканування проводились з частотою 0,1-0,3 Гц, розмір області сканування становив 30x30 мкм та 40x40 мкм. Для обробки отриманих зображень АСМ використовувалось програмне забезпечення NanoScope Analysis v.1.40 [117].

Висновки до розділу 2

У цьому розділі було описано:

1. Методи виготовлення халькогенідних стекол, тонких плівок та багатошарових нанокомпозитів на їх основі.
2. Методи вивчення структурних властивостей халькогенідних стекол: рентгеноструктурний аналіз та спектроскопія комбінаційного розсіювання світла.
3. Метод дослідження хімічного складу тонких плівок – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія.
4. Методику електронно-променевого запису на тонких плівках за допомогою скануючого електронного мікроскопа.
5. Метод оптичної голографії для запису голографічних дифракційних ґраток на багатошарових наноструктурах на основі ХС.
6. Метод атомно-силової мікроскопії для дослідження поверхні тонких плівок після електронно-променевого запису та поверхні багатошарових наноструктур на основі халькогенідних стекол після голографічного запису.

РОЗДІЛ 3

Дослідження структурних властивостей халькогенідних стекол.

Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз – потужний інструмент для вивчення структури як кристалічних, так і некристалічних речовин, оскільки дає змогу оцінювати взаємне розташування атомів. У цьому розділі представлено результати досліджень структурних властивостей з використанням PCA халькогенідних стекол As-Se-Ge, As-S-Sb, As-S-Ge, As-Se-S, As₂Se₃: Mn та As₂S₃: Ag.

Зважаючи на те, що ХС – некристалічні тверді тіла, для всіх композицій рентгенодифракційні криві демонструють аналогічну поведінку – містять широкі піки (гало), що систематично зміщені. Такий характер кутових залежностей інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання підтверджує аморфність матеріалів та відсутність у них дальнього порядку та тривимірної періодичності. Проте для ХС характерний ближній порядок, параметри якого можуть бути описані за допомогою функції парного розподілу. ФПР (ФППР) стекол As-Se-Ge, As-S-Sb, As-S-Ge, As-Se-S, As₂Se₃: Mn та As₂S₃: Ag були отримані та проаналізовані за допомогою програми RAD [107].

3.1. Функція парного розподілу стекол As₂S₃: Ag

Отримані кутові залежності інтенсивності розсіяних рентгенівських променів для зразків стекол As-S-Ag представлені на Рис. 3.1 а. Профілі містять три широкі дифракційні піки, які розташовані при $\sim 17^\circ$, при $\sim 33^\circ$ та при $\sim 55^\circ$. На Рис. 3.1 б показано графіки розрахованих ФПР для даних зразків. Дані результати ФПР добре узгоджуються з результатами, отриманими іншими дослідниками [118]–[120].

Перший пік (перший гострий дифракційний пік) при 1.0 \AA^{-1} на Рис. 3.1 б є типовим для некристалічних матеріалів і він характеризує середній порядок [120]. Положення наступного піку ФПР відповідає радіусу першої координаційної сфери. Із збільшенням концентрації срібла у стеклах положення піку зсувається з $2,29 \text{ \AA}$ до

2,32 Å. Як відомо, довжина зв'язків As-S у пірамідальних одиницях $\text{AsS}_{3/2}$ становить 2,24-2,26 Å [118], а сума ковалентних радіусів для Ag і S – 2,50–2,58 Å [118].

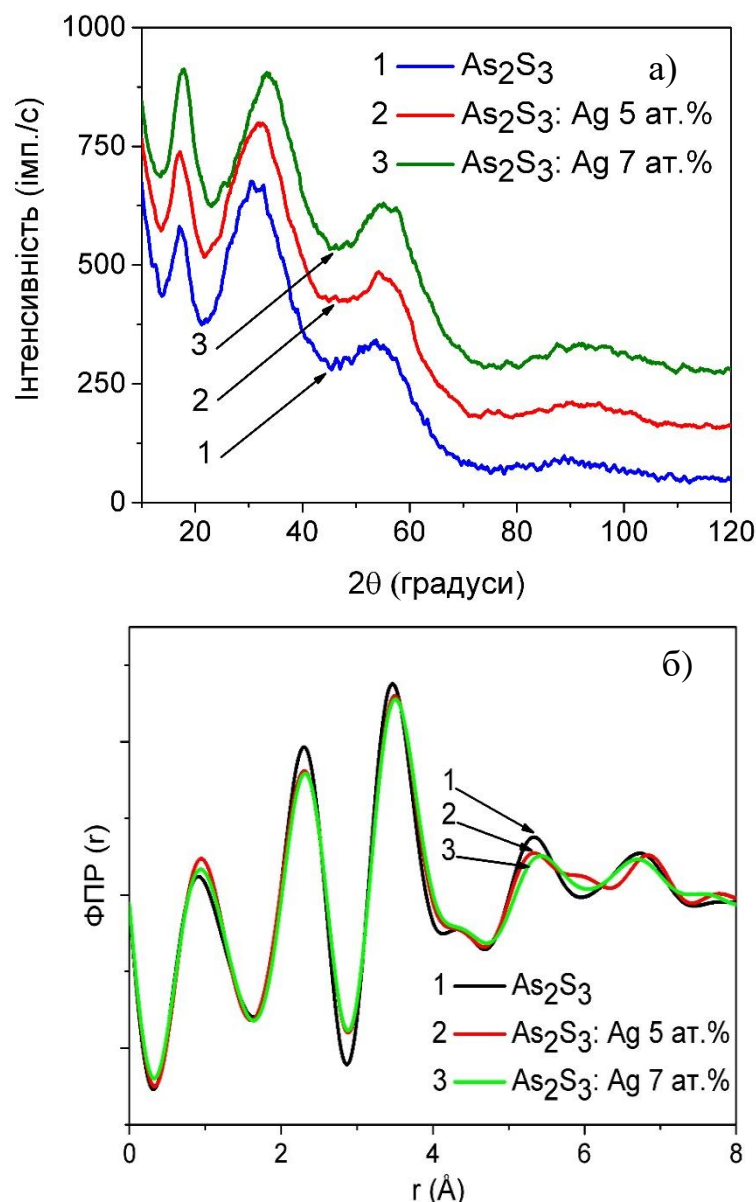


Рис. 3.1 а – Кутові залежності інтенсивності розсіяних рентгенівських променів для зразків As_2S_3 легованих сріблом у концентраціях 0, 5 та 7 ат. % (криві зміщені на однакову відстань вздовж осі у); б – Криві ФПР для стекол As_2S_3 легованих сріблом у концентрації 0, 5 та 7 ат. %)[28]*.

З цього можна зробити висновок, що концентрація As-S хімічних зв'язків зменшується, а концентрація зв'язків Ag-S збільшується у стеклах As-S-Ag із ростом вмісту срібла. Другий пік розташований у межах значень 3,47-3,5 Å, і може бути пояснений наявністю хімічних зв'язків Ag-S (3,3 Å [120]) або/та зв'язків Ag-Ag

(3,6 Å [120]). Таким чином, додавання до стекол, що вивчалися, срібла у концентрації 5 ат. % та 7 ат. % впливає неістотно на ближній порядок.

Таблиця 3.1

Параметри ближнього порядку стекол As_2S_3 : Ag [28]*.

	0 % ат. Ag	5 % ат. Ag	7 % ат. Ag
Радіус першої координаційної сфери, r_1 (Å)	2,29±0,01	2,31±0,01	2,32±0,01
Радіус другої координаційної сфери, r_2 (Å)	3,47±0,01	3,49±0,01	3,5±0,01
Кут хімічного зв'язку, φ (градус)	97,94	98,12	97,93

Величина кута хімічного зв'язку обчислювалась з використанням значень радіусів першої та другої координаційних сфер за формулою: $\varphi = 2\arcsin(r_2/2r_1)$. Отримані значення (Таблиця 3.1) відповідають зв'язкам S-As-S (97,8° [33]).

3.2. Функція радіального розподілу стекол As_2S_3 - Sb_2S_3

Кутові залежності інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання для стекол As-S-Sb показані на Рис. 3.2 а, вони містять три широкі піки, що розташовані при $\sim 17^\circ$, при $\sim 33^\circ$ та при $\sim 55^\circ$. На Рис. 3.2 б представлено ФРРА для стекол As_2S_3 з різною концентрацією Sb_2S_3 (3, 15, 20, 25 та 30 ат.%). Положення першого піку знаходиться при 2,29-2,42 Å, положення другого піку – 3,45-3,54 Å для різних композицій (Таблиця 3.2). Отримані результати добре корелюють з результатами описаними в роботах [118], [119]: $r_1=2,25$ -2,36 Å та $r_2=3,46$ -3,55 Å для $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ ($x=0$ -0,65).

Бачимо, що із збільшенням концентрації Sb_2S_3 радіус першої координаційної сфери зростає: з 2,29 Å до 2,42 Å. Відомо, що довжина хімічних зв'язків As-S у пірамідальних одиницях $\text{AsS}_{3/2}$ становить 2,24-2,26 Å [33], [118], а довжина зв'язків Sb-S у пірамідальних одиницях $\text{SbS}_{3/2}$ – 2,54 Å [123]. Таким чином, отримані ФПР дають можливість зробити висновок про збільшення кількості зв'язків Sb-S із ростом

вмісту Sb_2S_3 у зразках. Максимум другого піку знаходиться на 3,45-3,54 Å. Ці значення відповідають міжатомним взаємодіям Sb-Sb та S-S у Sb-S-Sb та S-Sb-S зв'язках [123].

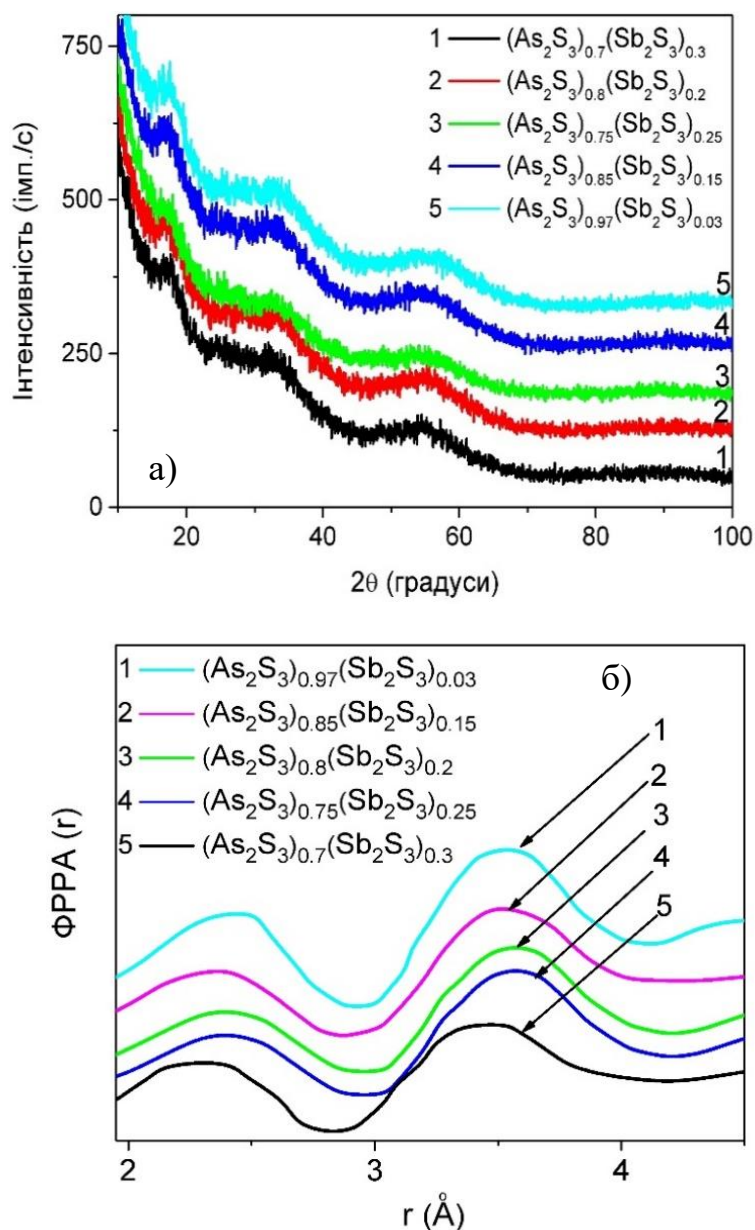


Рис. 3.2 а – Кутові залежності інтенсивності розсіяних рентгенівських променів для стекол $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ ($x=3, 15, 20, 25, 30$) (криві зміщені на однакову відстань вздовж осі y); б – ФРРА стекол $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ [124]*, [125]*.

Отримані значення кутів зв'язків для стекол $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ відповідають зв'язкам S-As-S ($97,8^\circ$ [33]), As-As-S ($96,6^\circ$ [33]), Sb-Sb-Sb (90° [121]).

Таблиця 3.2

Параметри ближнього порядку стекол $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ [124]*, [125]*.

	3 % ат. Sb_2S_3	15 % ат. Sb_2S_3	20 % ат. Sb_2S_3	25 % ат. Sb_2S_3	30 % ат. Sb_2S_3
Радіус першої координаційної сфери, r_1 (Å)	2,29±0,01	2,39±0,01	2,39±0,01	2,36±0,01	2,42±0,01
Радіус другої координаційної сфери, r_2 (Å)	3,45±0,01	3,56±0,01	3,56±0,01	3,53±0,01	3,54±0,01
Кут хімічного зв'язку, φ (градуси)	97,74	96,28	96,28	96,82	94

3.3. Функція парного розподілу стекол Ge-As-S

Виміряні кутові залежності інтенсивності розсіяних рентгенівських променів для стекол Ge-As-S показані на Рис. 3.3 а. Для них характерні три широкі піки: при $\sim 15^\circ$ і $\sim 17^\circ$, при $\sim 31^\circ$ і $\sim 33^\circ$ та при $\sim 53^\circ$ та $\sim 57^\circ$.

На Рис. 3.3 б представлено розраховані ФПР для стекол $\text{Ge}_2\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ та $\text{Ge}_{30}\text{As}_4\text{S}_{66}$. Положення піків ФПР для стекол $\text{Ge}_2\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ та $\text{Ge}_{30}\text{As}_4\text{S}_{66}$ змінюються несуттєво. Значення радіусів першої та другої координаційних сфер становлять $r_1=2,25\text{-}2,30$ Å та $r_2=3,49\text{-}3,51$ Å (Таблиця 3.3). Отримані параметри БП (Таблиця 3.3) було порівняно із результатами інших дослідників: довжина хімічних зв'язків As-S – 2,24-2,26 Å [33], [118], зв'язків Ge-S – 2,27 Å [126], зв'язків As-As – 3,5 Å [126]. Розраховані значення кутів зв'язків відповідають зв'язкам S-As-S ($98,7^\circ$ [33]) та зв'язкам As-S-As ($102,0^\circ$ [33]).

Таблиця 3.3

Параметри ближнього порядку стекол Ge-As-S [127]*.

	$\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$	$\text{Ge}_{30}\text{As}_4\text{S}_{66}$
Радіус першої координаційної сфери, r_1 (Å)	2,30±0,01	2,25±0,01
Радіус другої координаційної сфери, r_2 (Å)	3,49±0,01	3,51±0,01
Кут хімічного зв'язку, φ (градуси)	98,69	102,52

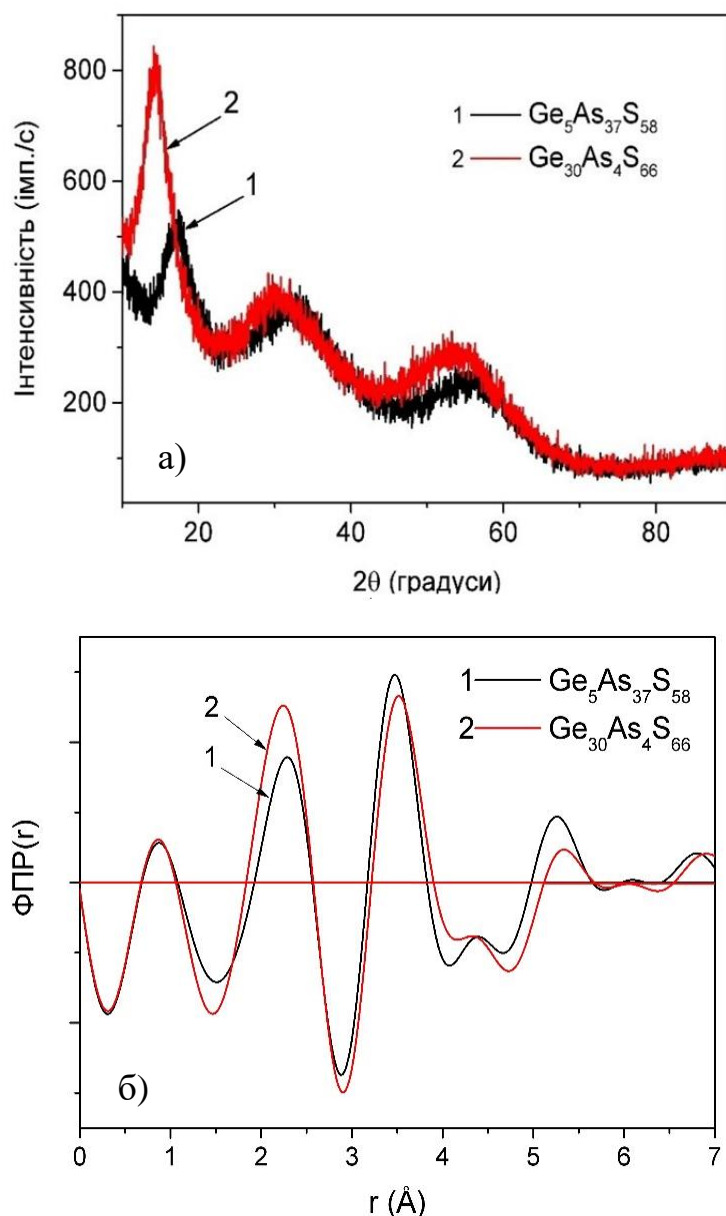


Рис. 3.3 а – Кутові залежності інтенсивності розсіяних рентгенівських променів для стекол Ge-As-S; б – Розраховані ФПР для стекол Ge-As-S [127]*.

3.4. Функція радіального розподілу стекол As_2Se_3 : Mn

Кутові залежності інтенсивності розсіяних рентгенівських променів для стекол As_2Se_3 легованих марганцем (у концентрації 0 ваг.% та 2 ваг.%) представлені на Рис. 3.4 а. Криві характеризуються трьома широкими піками: при $\sim 31^\circ$, при $\sim 53^\circ$ та $\sim 87^\circ$. Розраховані функції радіального розподілу атомної густини показано на Рис. 3.4 б. Положення перших піків ФРРА знаходяться при 2,15-2,34 Å, положення других піків – 3,79-3,82 Å для різних композицій (Таблиця 3.4).

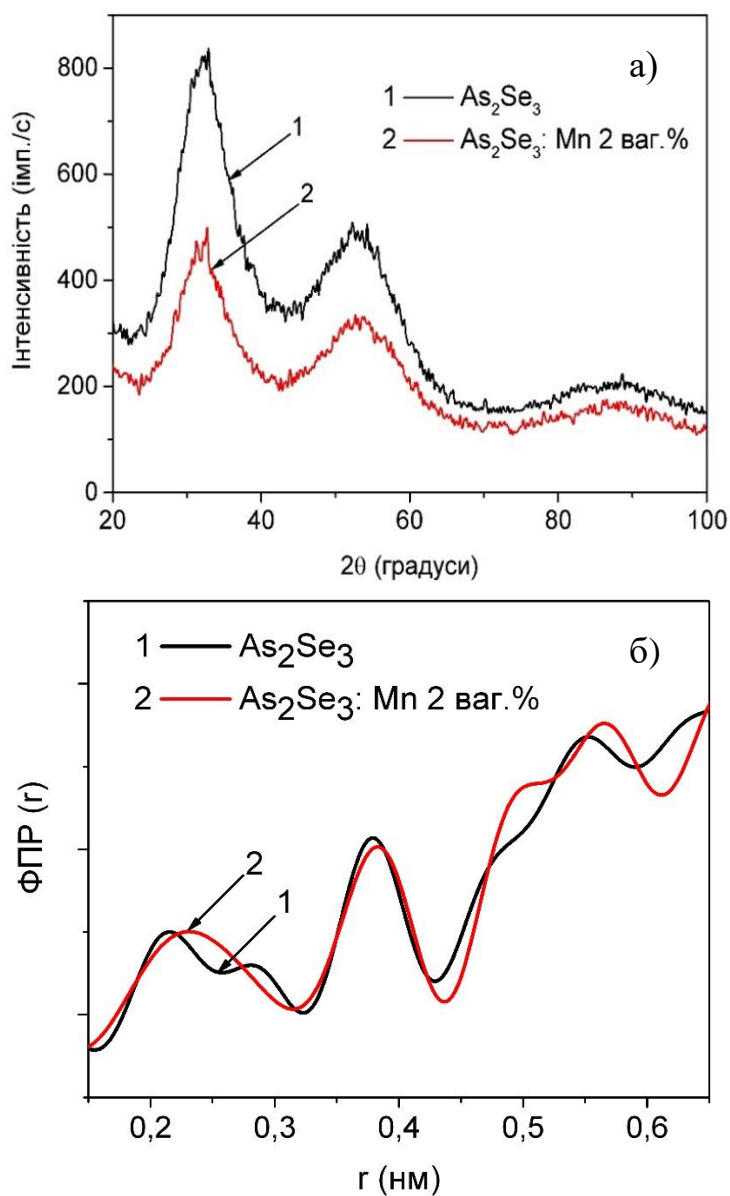


Рис. 3.4 а – Кутові залежності інтенсивності розсіяних рентгенівських променів для стекол As_2Se_3 легованих марганцем; б – ФПР для стекол As_2Se_3 з Mn (у концентрації 0 та 2 ваг. %) [127]*.

Таблиця 3.4

Параметри ближнього порядку стекол As_2Se_3 -Mn [127]*.

	0 % ваг. Mn	2 % ваг. Mn
Радіус першої координаційної сфери, r_1 (Å)	$2,15 \pm 0,01$	$2,34 \pm 0,01$
Радіус другої координаційної сфери, r_2 (Å)	$3,79 \pm 0,01$	$3,82 \pm 0,01$
Кут хімічного зв'язку, φ (градуси)	123,62	109,42

На основі аналізу літературних джерел можна зробити висновок, що отримані значення параметрів БП свідчать про наявність у стеклах зв'язків As–Se (2,45 Å [23]); Se–Se (2,37 Å [23]); As–Se (3,75 Å [23]). Розраховані значення кутів зв'язків ймовірно відповідають зв'язкам Se–Se–Se (104° [23]) .

3.5.1 Функція парного розподілу стеклол As-S-Se

Експериментальні рентгенодифракційні профілі для стеклол As-S-Se представлені на Рис. 3.6 а, для кривих характерні три широкі піки (при $\sim 17^\circ$, при $\sim 35^\circ$ та при $\sim 55^\circ$).

На Рис. 3.5 б представлено розраховані ФПР для стеклол As-S-Se. Положенням першого піку відповідають значення 2,22-2,38 Å, положенням другого піку – 3,35-3,53 Å для різних композицій (Таблиця 3.5). Такі значення радіусів першої та другої координаційної сфер можуть відповідати довжинам зв'язків As–S (2,24-2,26 Å [33]), As–Se (2,45 Å [23]), Se–Se (2,37 Å [23]), S–S (2,06 Å [33]), As–As (2,44-2,5 Å [33]) та 3,67 Å [33]). Отримані величини кутів зв'язків відповідають зв'язкам Se–As–Se (98° [23]), S–As–S (97,8° [33]; 95,7° [33]), As–As–S (96,6° [33]).

Таблиця 3.5

Параметри ближнього порядку стеклол As-Se-S [124]*.

	As ₄₀ Se ₅₀ S ₁₀	As ₄₀ Se ₄₈ S ₁₂	As ₄₀ Se ₄₅ S ₁₅	As ₄₀ Se ₄₀ S ₂₀	As ₄₀ Se ₂₀ S ₄₀
Радіус першої координаційної сфери, r_1 (Å)	2,22±0,01	2,24±0,01	2,29±0,01	2,33±0,01	2,38±0,01
Радіус другої координаційної сфери, r_2 (Å)	3,35±0,01	3,38±0,01	3,42±0,01	3,48±0,01	3,53±0,01
Кут хімічного зв'язку, φ (градуси)	97,96	97,96	96,61	96,62	95,73

Радіуси першої координаційної сфери для стеклол As-Se-S було порівняно із отриманими у роботах [130], [131]: $r_1(\text{As}_{24}\text{S}_{57}\text{Se}_{19})=2,3$ Å [130], $r_1(\text{As}_{24}\text{S}_{38}\text{Se}_{38})=2,29$ Å [130], $r_1(\text{As}_{24}\text{S}_{19}\text{Se}_{57})=2,34$ Å [130], для $\text{AsS}_n\text{Se}_{3-n}$ ($n=0, 1, 2, 3$) $r_1=2,38-2,52$ Å [131].

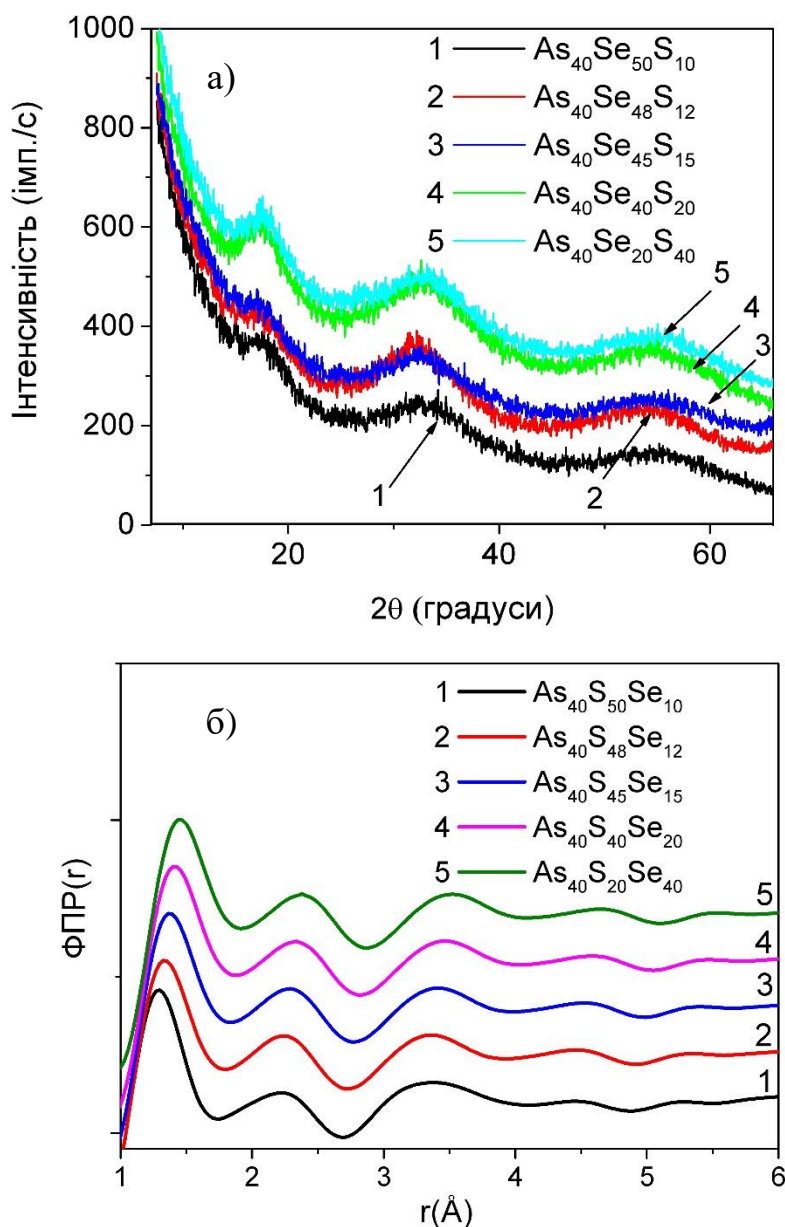


Рис. 3.5 а – Кутові залежності інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання для стекол As-S-Se; б – ФПР стекол As-S-Se (зміщені по осі у) [124]*.

3.5.2. EXAFS дослідження стекол As-S-Se

Для дослідження ближнього порядку стекол системи As-S-Se додатково було використано методику EXAFS (анг. Extended X-ray absorption fine structure – розширена тонка структура поглинання рентгенівських променів).

Експерименти EXAFS по К-краю поглинання As та Se проводилися з використанням синхротронного пучка X1 (HASYLAB, м. Гамбург, Німеччина) з двокристальним монохроматором на основі Si (111). Шматочки зразків стекол

As₄₀Se₆₀, As₄₀Se₃₀S₃₀, As₄₀Se₁₀S₅₀ та As₄₀S₆₀ подрібнювали, змішували з целюлозою і пресували у таблетки. Інтенсивність EXAFS вимірювали іонізаційними камерами, наповненими Kr. Спектри EXAFS були отримані з кроком 0,5 еВ поблизу краю поглинання. Час вимірювання був *k*-зваженим під час збору сигналу, а для обробки даних використовувались стандартні програми VIPER [132] та FEFF 8.4 [133].

Отримані EXAFS спектри $k^3\chi(k)$ та їх Фур'є перетворення (ФП) по К-краю поглинання As і Se для стекол As-S-Se представлені на Рис.3.6а, б та Рис.3.7а,б. Було проведено моделювання вимірних ФП-спектрів EXAFS (ФП-спектр As₄₀Se₆₀ по К-краю поглинання As та Se наведено на Рис. 3.8а, б).

У результаті отримано наступні параметри – атомна відстань до найближчих сусідів r , середньо квадратичне відносне зміщення (коефіцієнт Дебая-Валлера) σ^2 (Таблиця 3.6) [134]*.

Таблиця 3.6

Значення атомних відстаней до найближчих сусідів r та середньоквадратичного відносного зміщення (коефіцієнт Дебая-Валлера) σ^2 [134]*.

Склад Параметр	As ₄₀ Se ₆₀	As ₄₀ Se ₃₀ S ₃₀	As ₄₀ Se ₁₀ S ₅₀	As ₄₀ S ₆₀
К-край As				
$r_{\text{As-Se}} (\text{\AA})$	2,42±0,01	2,37±0,01	2,36±0,01	-
$\sigma^2_{\text{As-Se}} (\times 10^{-4} \text{\AA}^2)$	43±0,5	75±0,5	100±0,5	-
$r_{\text{As-S}} (\text{\AA})$	-	2,33±0,01	2,30±0,01	2,28±0,01
$\sigma^2_{\text{As-S}} (\times 10^{-4} \text{\AA}^2)$	-	1±0,5	24±0,5	40±0,5
К-край Se				
$r_{\text{Se-As}} (\text{\AA})$	2,40±0,01	2,40±0,01	2,40±0,01	-
$\sigma^2_{\text{Se-As}} (\times 10^{-4} \text{\AA}^2)$	41±0,5	40±0,5	42±0,5	-

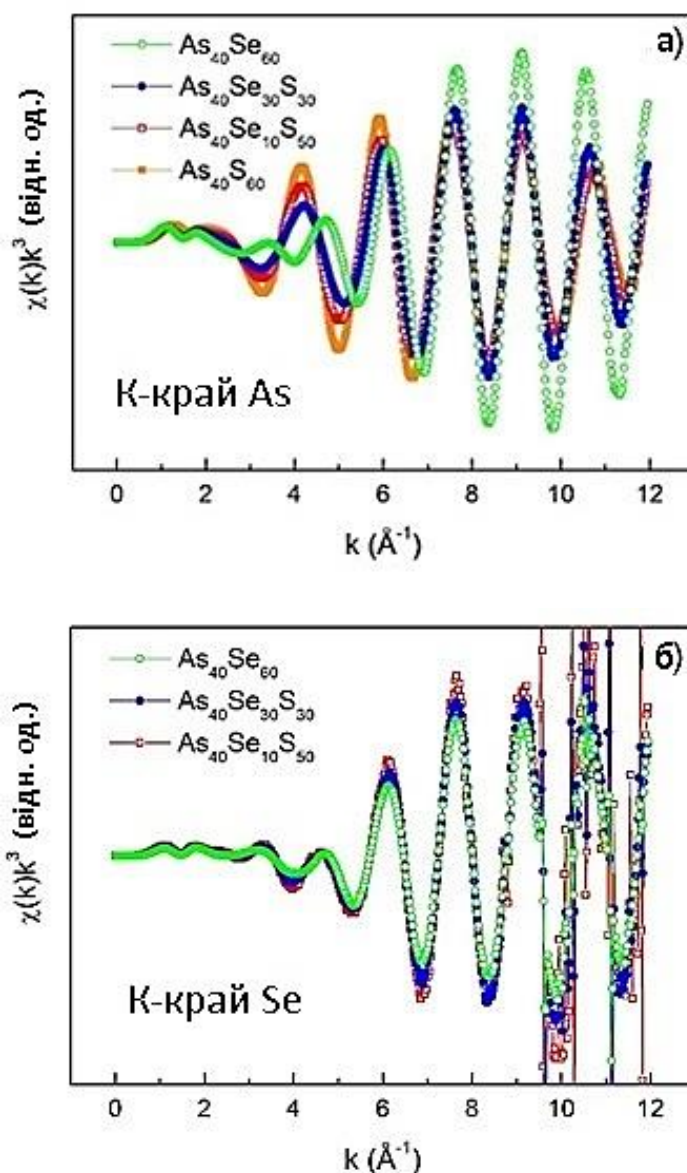


Рис. 3.6. EXAFS спектри $k^3\chi(k)$ стекол As-Se-S: а – по К-краю поглинання As; б – по К-краю поглинання Se [134]*.

Значення r для стекол $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ та $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ (Таблиця 3.6) дорівнюють відповідно $2,42 \pm 0,01$ \AA та $2,28 \pm 0,01$ \AA , та відповідають відстаням зв'язків As-Se і As-S у пірамідальних структурних одиницях $\text{AsSe}_{3/2}$ і $\text{AsS}_{3/2}$. У потрійних стеклах As-Se-S $r_{\text{As-Se}}$ помітно збільшується до $2,36 \pm 0,01$ \AA для композицій $\text{As}_{40}\text{Se}_{10}\text{S}_{50}$ та до $2,37 \pm 0,01$ \AA для композицій $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{S}_{30}$. Аналізуючи найближчих сусідів селену, встановлено, що значення r становить $2,40 \pm 0,01$ \AA та відповідає відстані зв'язку Se-As, і є постійним у всьому діапазоні композиції. Це свідчить про те, що атоми Se пов'язані з As лише у вигляді містків $=\text{As-Se-As}=$, що з'єднують основні пірамідальні

структурні одиниці. Зв'язків Se-S не знайдено, оскільки значення r однакове як для стекол із великим вмістом сірки, так і для тих, що містять багато селену. Це спостереження дозволяє зробити висновок, що зміну відстані до найближчих сусідів можна розглядати як утворення змішаних пірамідальних одиниць AsS_2Se та AsSe_2S , в яких кожен атом As пов'язаний з S та/або атомами Se у залежності від співвідношення S/Se у складі. Значення $r = 2,37 \pm 0,01 \text{ \AA}$, що відповідає композиції $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{S}_{30}$ підтверджує вищенаведений висновок [134]*.

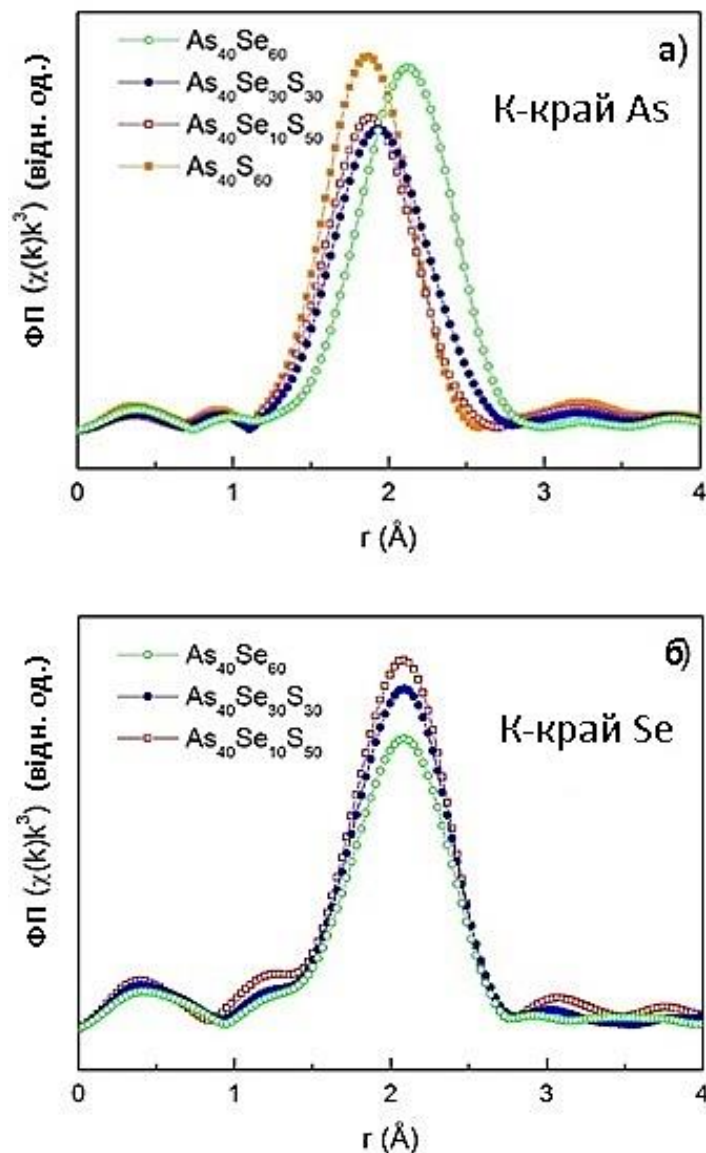


Рис. 3.7. ФП EXAFS спектрів $k^3\chi(k)$ стекол As-Se-S (без корекції зсуву фази): а – по К-краю поглинання As; б – по К-краю поглинання Se [134]*.

Залежність фактора Дебая-Валлера σ^2 від складу демонструє подібні особливості (Таблиця 3.6). Для найближчих сусідів As значення $\sigma_{\text{As-S}}^2$ зменшується з $40 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ для бінарного $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ до $1 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ для $x_{\text{Se}} = 30$, тобто із збільшенням міжатомної відстані $r_{\text{As-S}}$. Значення $\sigma_{\text{As-Se}}^2$ збільшується приблизно на однакове значення із зменшенням кількості Se. Проте, значення $\sigma_{\text{Se-As}}^2$ залишаються практично постійними для найближчих сусідів Se на рівні величини $\sigma_{\text{As-Se}}^2$ для $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ [134]*.

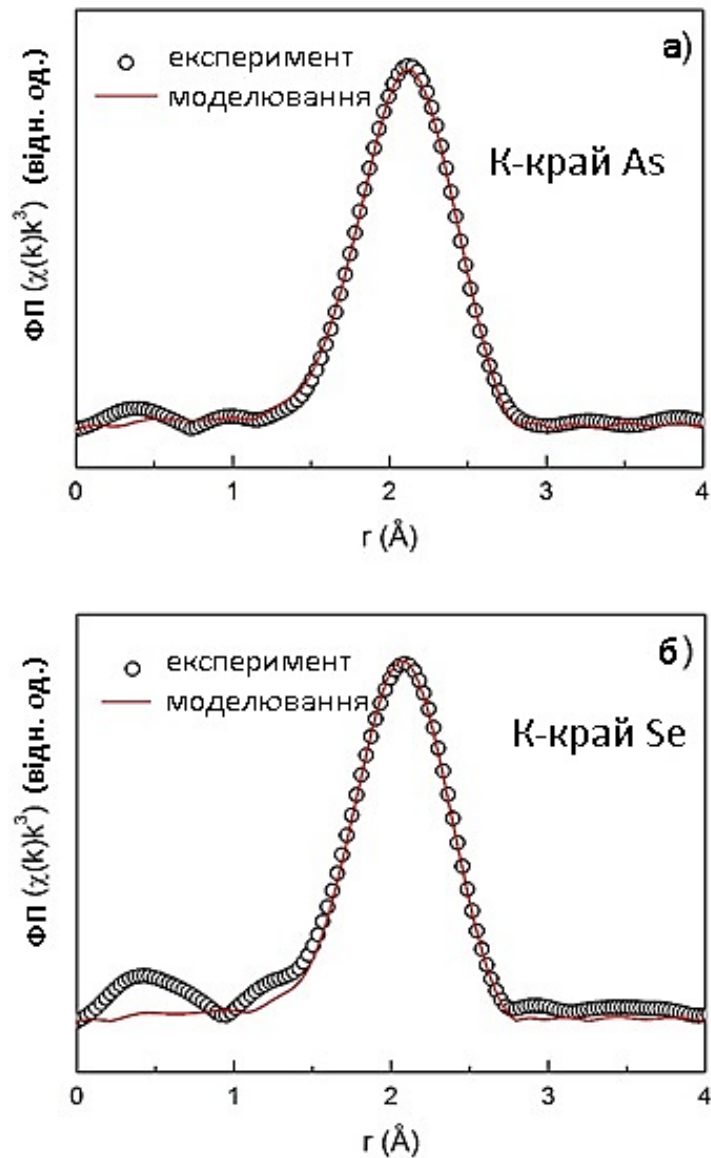


Рис. 3.8. Змодельовані Фур'є перетворення EXAFS спектрів $k^3\chi(k)$ $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ (без корекції зсуву фази): а – по К-краю поглинання As; б – по К-краю поглинання Se [134]*.

Попередні дослідження стекел As_2S_3 - As_2Se_3 або $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ [31], [59], [74], [130], [135] показали, що фізичні та хімічні властивості цих матеріалів виявляють

нелінійну залежність при зміні складу. Пояснення цих висновків будується на підставі припущення про існування змішаних пірамідальних одиниць у стеклах $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ [8], [31], [130].

Таблиця 3.7

Схематична ілюстрація відхилень відстаней зв'язків від стехіометрії для змішаного скла $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{S}_{30}$, отриманих з даних EXAFS [134]*.

Стехіометричне бінарне скло $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ $=\text{Se}-\text{As}-\text{Se}=\text{}$ $\text{As}-\text{Se}: 2,42 \pm 0,01 \text{ \AA}$	
Стехіометричне псевдо-бінарне скло $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{S}_{30}$ $=\text{Se}-\text{As}-\text{S}=\text{}$ $\text{As}-\text{Se}: 2,37 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$\text{As}-\text{S}: 2,33 \pm 0,01 \text{ \AA}$
Стехіометричне бінарне скло $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ $=\text{S}-\text{As}-\text{S}=\text{}$ $\text{As}-\text{S}: 2,28 \pm 0,01 \text{ \AA}$	

Вимірювання EXAFS по К-краю поглинання як As, так і Se для системи $\text{As}_{40}\text{Se}_x\text{S}_{60-x}$ ($x = 0, 10, 30, 60$) свідчать про ізоструктурну заміну атомів халькогену у пірамідальних структурних одиницях та утворення змішаних пірамід AsS_2Se та AsSe_2S . Атоми As зв'язані з атомами S та/або Se залежно від співвідношення S/Se у складі стекол, тоді як атоми Se пов'язані лише з атомами As, що мають однакову відстань зв'язку у вигляді $=\text{As}-\text{Se}-\text{As}=\text{}$ містків, які з'єднують основні пірамідальні структурні одиниці. Доказів існування зв'язків Se-S знайдено не було.

Висновки до розділу 3

1. Для всіх композицій рентгенодифракційні криві демонструють аналогічну поведінку – містять широкі піки (гало), що систематично зміщені. Такий характер кутових залежностей розсіяного рентгенівського випромінювання підтверджує аморфність матеріалів та відсутність у даних матеріалів дальнього порядку та тривимірної періодичності.

2. Показано, що ХС, які вивчались, зберігають аморфність при зміні складу та легуванні сріблом/марганцем.

3. На основі даних PCA обчислено функції парного розподілу та показано, що зміна концентрації елементів для систем As-S-Sb, As_2Se_3 : Mn, As-S-Se впливає на положення першої та другої координаційних сфер, для систем As_2S_3 : Ag, As-S-Ge – зміни неістотні.

4. Вимірювання EXAFS для системи $\text{As}_{40}\text{Se}_x\text{S}_{60-x}$ ($x = 0, 10, 30, 60$) свідчать про ізоструктурну заміну атомів халькогену у пірамідальних структурних одиницях та утворення змішаних пірамід AsS_2Se та AsSe_2S у потрібних халькогенідних системах As-S-Se.

РОЗДІЛ 4

Дослідження структурних властивостей ХС.

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла

Для вивчення структури склоподібних та аморфних тіл достатньо зручним та інформативним доповненням до рентгеноструктурного аналізу є спектроскопія комбінаційного розсіювання світла. Традиційний підхід до вивчення коливальних спектрів халькогенідів використовує інтерпретацію спектрів КРС на основі молекулярних моделей. Експериментальні спектри КРС відображають внутрішні коливання структурних груп, що представлені у вигляді центрального атома з високим координаційним числом оточеного лігандами. Вважається, що енергію зв'язку даних склоподібних речовин можна розділити на дві складові: області ближнього порядку та енергію взаємодії між цими областями. При чому величина першої складової суттєво більша за енергію взаємодії. Отже, молекулярні коливання можуть спостерігатись з найбільшою ймовірністю у спектрах КРС таких твердих тіл, що утворені із молекулярних фрагментів, які ідентифікуються, але слабо пов'язані між собою [8].

У цьому розділі представлено результати КРС дослідження впливу легування на структуру халькогенідних склоподібних систем $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}$, $\text{As}_2\text{Se}_3:\text{Mn}$ та впливу складу на структуру стекол Ge-As-Se , Ge-As-S , As-S-Se , As-S-Sb .

4.1. Спектри КРС стекол $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}$

Для стекол $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}$ було отримано спектри КРС при різних поляризаціях (HV – вертикальна, Рис. 4.1а та HH – горизонтальна Рис. 4.1б) та спектральні залежності ступеню деполяризації КРС спектрів (Рис. 4.2). Спектри містять головну асиметричну смугу при 340 см^{-1} , плече при 310 см^{-1} і широку смугу при 225 см^{-1} . Також варто відмітити, що при збільшенні вмісту срібла у досліджуваних зразках у спектрах КРС спостерігається розділення головного піку на два піки при 344 см^{-1} та 376 см^{-1} та стають помітними смуги біля 225 см^{-1} . Присутність коливань зв'язків S-S

підтверджується наявністю слабкої смуги при 463 см^{-1} , інтенсивність якої збільшується із введенням срібла у скло [28]*.

Спектри комбінаційного розсіювання світла халькогенідних стекол As_2S_3 : Ag вивчалися раніше у роботах [32], [136]–[138].

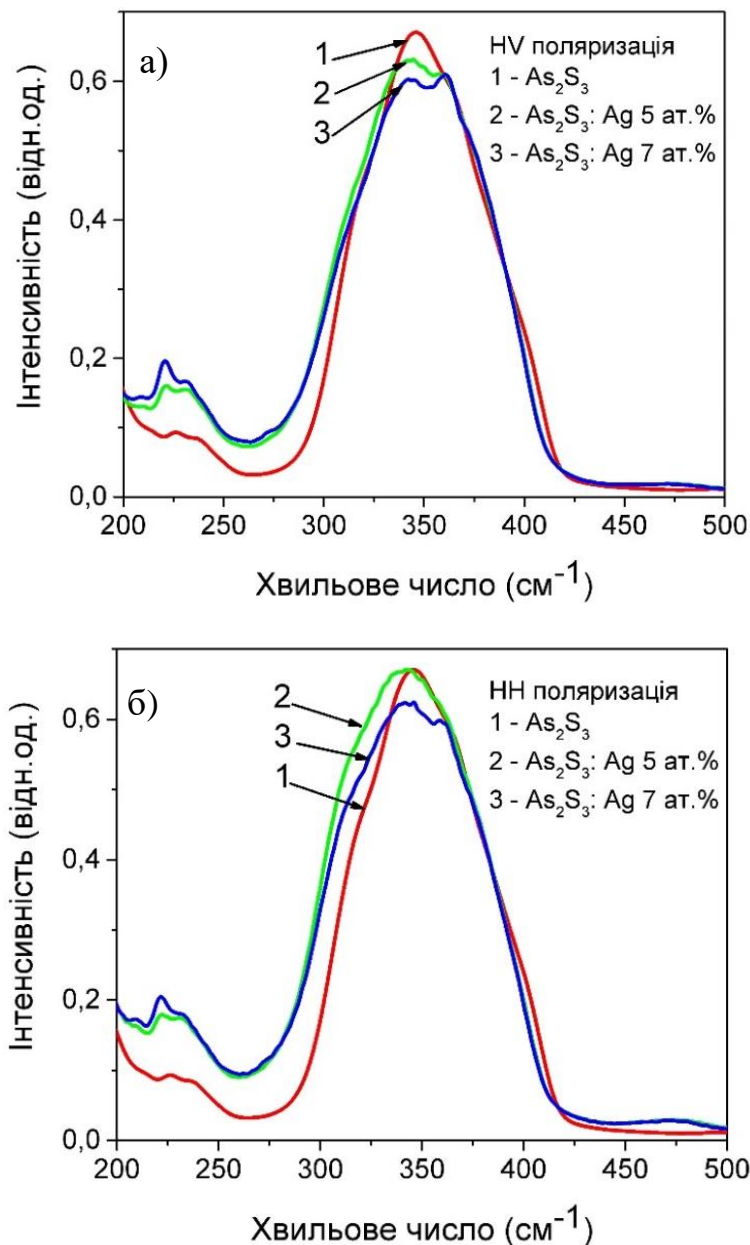


Рис. 4.1 Спектри КРС стекол As_2S_3 легованих сріблом: а – HV поляризація; б – HH поляризація [28]*, [139]*, [140]*.

Для моделювання спектрів КРС та подальшого аналізу були використані частоти смуг відомих структурних одиниць бінарних стекол As_2S_3 та Ag_4S_4 [14], [138], [141]. Ширина, висота та положення піків були оптимізовані для максимальної

відповідності модельного спектру експериментальному. Варто зазначити, що моделювання широких смуг можна виконати і більшою кількістю осциляторів, таким чином вдалося б досягти максимальної відповідності спектру до експериментального, але в цьому випадку втрачається логічна обґрунтованість такого розкладу. Під час моделювання спектрів КРС допускалося максимальне відхилення від положення піку відомого з літератури на 2–3 см^{-1} .

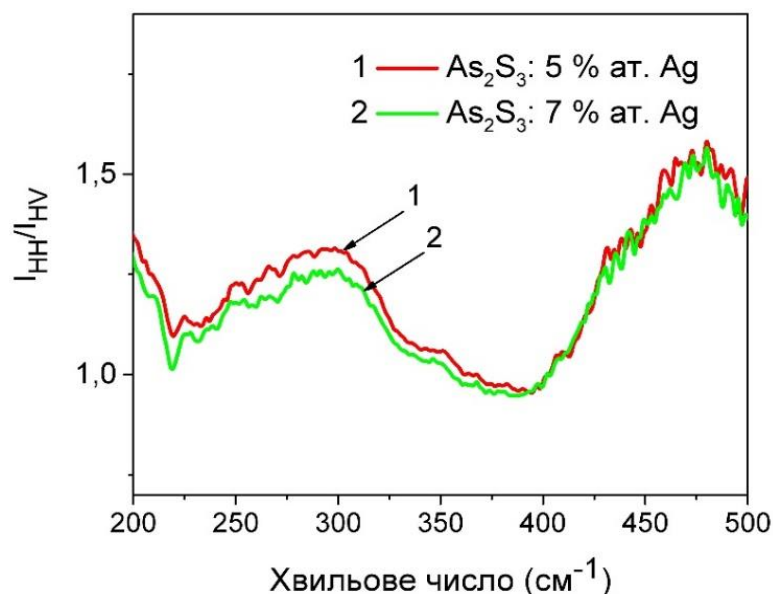


Рис. 4.2 Деполяризаційні залежності для спектрів КРС стекол $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}$ [28]*.

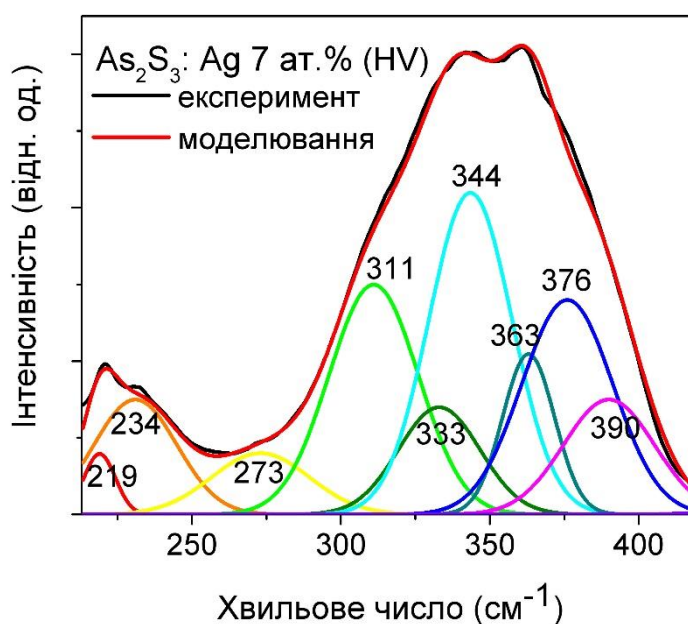


Рис. 4.3 Моделювання спектру КРС скла $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}$ 7 ат. % (HV поляризація) [28]*.

Інтерпретацію смуг, що були виявлені у спектрах КРС стекел As-S-Ag наведено у Таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Інтерпретація смуг спектрів КРС халькогенідних стекел $\text{As}_2\text{S}_3\text{:Ag}$ [28]*.

Хвильове число (cm^{-1})	Інтерпретація	Посилання
219	кілеця S чи кілецеві фрагменти S_8	[142]
231	структурні одиниці As_4S_4	[22]
273	зв'язки Ag-S	[138]
311	структурні одиниці $\text{AsS}_{3/2}$	[22], [138]
333	структурні одиниці $\text{AsS}_{3/2}$	[22], [143], [144]
344	структурні одиниці $\text{AsS}_{3/2}$	[22], [143], [144]
363	структурні одиниці As_4S_4	[22], [138], [144]
376	пірамідальні одиниці AsS_3 , з'єднані ланцюжками S-Ag-S	[22], [138], [144]
390	структурні одиниці As_2S_3	[22]

Широка смуга у діапазоні $200\text{--}280\text{ cm}^{-1}$ була описана трьома осциляторами при 219 , 231 і 273 cm^{-1} (Рис. 4.3). Для моделювання найінтенсивнішої смуги при 350 cm^{-1} було використано набір гаусіанів при 311 , 333 , 344 , 363 , 376 та 390 cm^{-1} (Рис. 4.3) [28]*.

В отриманих спектрах КРС стекел As-S-Ag спостерігається найбільш інтенсивна смуга при 344 cm^{-1} (Рис. 4.3), яка пов'язана із наявністю пірамідальних одиниць $\text{AsS}_{3/2}$ [22], [143], [144]. У вищій області спектру знаходяться дві смуги при 363 та 390 cm^{-1} (Рис. 4.3), які відповідають коливанням молекулярних кластерів As_4S_4 та коливанням одиниць $\text{AsS}_{3/2}$ відповідно [22], [138], [144]. Більш того, у спектрах спостерігається збільшення інтенсивності смуг при 273 cm^{-1} та 376 cm^{-1} , які вказують на зв'язки Ag-S та пірамідальні одиниці AsS_3 , що пов'язані ланцюжками S-Ag-S, відповідно [22], [138], [144]. Менш інтенсивні смуги, що розташовані при 311 cm^{-1} та 333 cm^{-1} (Рис. 4.3) відповідають структурним одиницям $\text{AsS}_{3/2}$ [22]. Піки при 219 cm^{-1} та 231 cm^{-1} (Рис. 4.3) відносять до коливань кілець S або кільцевих фрагментів S_8 та структурних одиниць As_4S_4 , які з'являються при збільшенні концентрації срібла.

Моделювання НН та НV-поляризованих спектрів КРС показало, що халькогенідні стекла As-S-Ag містять різні нанофази (Таблиця 4.1), концентрація яких змінюється в залежності від композиційного складу скла. Із збільшенням вмісту срібла концентрація молекулярних фрагментів пов'язаних із сріблом та гомополярними S–S зв'язками збільшується, концентрація пірамідальних одиниць $\text{AsS}_{3/2}$ зменшується [28]*.

4.2. Спектри КРС стекел As_2S_3 - Sb_2S_3

Отримані спектри КРС халькогенідних стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ ($x=0, 3, 15, 20, 25, 30$) представлено на Рис. 4.4. Спектри зразків ХС As-Sb-S демонструють головні смуги при 340 см^{-1} та при 315 см^{-1} , а також широку смугу біля 150 см^{-1} . Смуги, що спостерігаються можуть бути пояснені коливаннями структурних одиниць бінарних стекел As_2S_3 та Sb_2S_3 [12], [145]–[147].

Найінтенсивніша смуга спектрів КРС при 340 см^{-1} , пов'язана з коливаннями пірамідальних одиниць $\text{AsS}_{3/2}$ [21], [22], [143]. При збільшенні концентрації Sb_2S_3 до 15 ат. % головний пік зазнає зсуву до значення 315 см^{-1} , інтенсивність останнього збільшується із ростом концентрації Sb [12], [147].

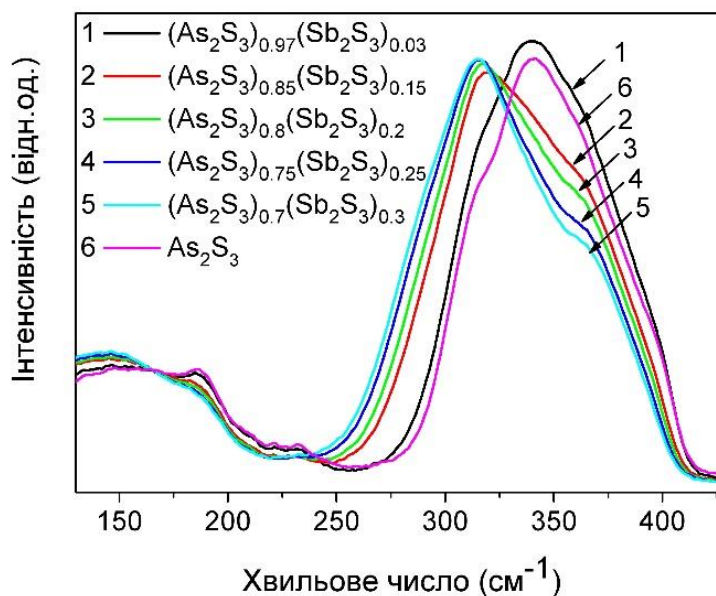


Рис. 4.4 Спектри КРС стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ ($x=0, 3, 15, 20, 25, 30$) [124]*, [125]*.

Для спектрів КРС стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$, де $x = 15, 20, 25, 30$ характерна інтенсивна смуга при $\sim 315 \text{ см}^{-1}$, інтенсивність якої майже не залежить від композиційного складу, оскільки значенню цього хвильового числа відповідають коливання пірамідальних одиниць $\text{SbS}_{3/2}$ та $\text{AsS}_{3/2}$ [12], [147]. Для наочного представлення еволюції основних смуг, було побудовано різницеві спектри КРС стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ ($x=0, 3, 15, 20, 25, 30$) (Рис.4.5).

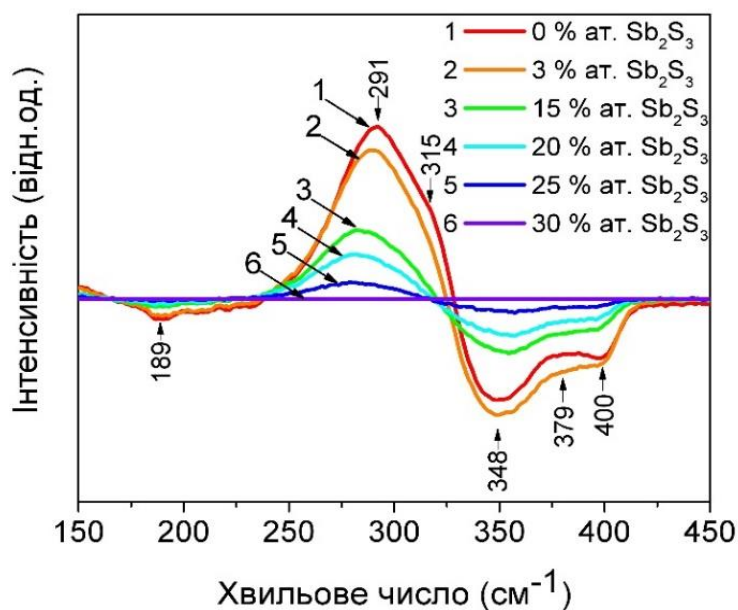


Рис. 4.5 Різницеві спектри КРС халькогенідних стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ ($x=0, 3, 15, 20, 25, 30$) [124]*, [125]*.

Для проведення кількісного аналізу композиційних залежностей інтенсивностей смуг, що відповідають коливанням основних структурних одиниць було проведено моделювання отриманих спектрів КРС. Для моделювання використовувалися частотні значення відомих з літератури структурних одиниць бінарних стекел As_2S_3 та Sb_2S_3 [12], [145]–[147].

Отримані результати стали основою для аналізу відносного розподілу кожної структурної одиниці у спектрі аморфних зразків As-Sb-S. Моделювання гаусіанами отриманих спектрів КРС було використано для кількісного аналізу їх композиційних залежностей. Під час розкладу спектрів КРС допускалося максимальне відхилення від положення піку відомого з літератури на $2\text{--}3 \text{ см}^{-1}$ [12], [145]–[147].

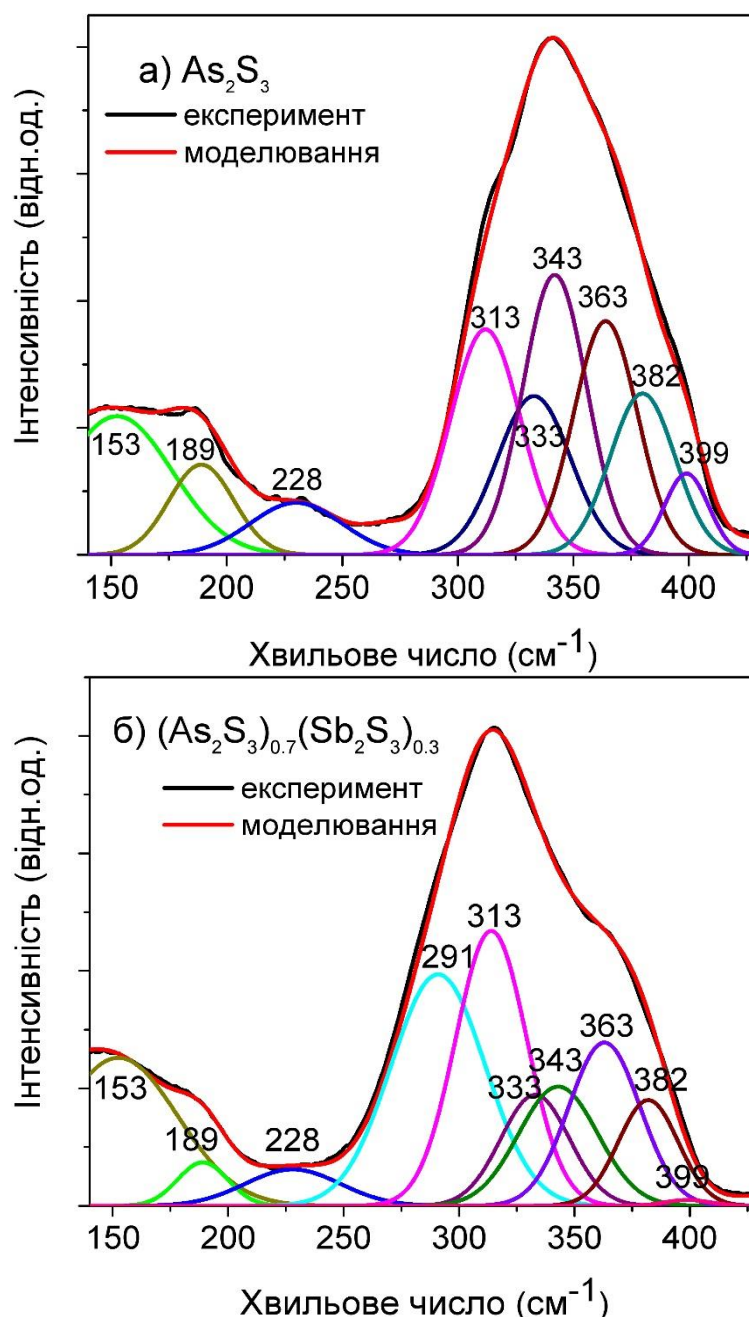


Рис. 4.6 Моделювання спектрів КРС стекел: а – As₂S₃; б – (As₂S₃)_{0.7}(Sb₂S₃)_{0.3} [124]*, [125]*.

Широка смуга в області 150–230 см⁻¹ була описана серією гаусіанів при 153, 189 та 228 см⁻¹ (Рис. 4.6б). Для опису найінтенсивнішої смуги при ~315 см⁻¹ було використано набір осциляторів при 291, 313, 333, 343, 363, 382 та 399 см⁻¹ (Рис. 4.6б).

У спектрах КРС стекел As₂S₃ та (As₂S₃)_{0.97}(Sb₂S₃)_{0.03} спостерігали найбільш інтенсивну смугу при 343 см⁻¹, що відповідає коливанням пірамідальних одиниць AsS_{3/2}. В отриманих спектрах стекел (As₂S₃)_{100-x}(Sb₂S₃)_x було виявлено зростання

інтенсивності смуги, пов'язаної із коливаннями структурних одиниць, що містять Sb та зменшення інтенсивності смуг, що відповідають наявності одиниць $\text{AsS}_{3/2}$.

Таблиця 4.2

Інтерпретація смуг спектрів КРС халькогенідних стекол As-S-Sb [124]*, [125]*.

Хвильове число (cm^{-1})	Інтерпретація	Посилання
153	кільця S або кільцеві фрагменти S_8 або зв'язки As-As	[8]
189	гомополярні зв'язки As-As молекулярні кластери As_4S_4	[148], [149] [150]
228	одиниці As_4S_4 кластери As-S та S-S зв'язки зв'язки As-As	[150] [146] [151]
291	пірамідальні одиниці SbS_3	[145], [147], [150], [151]
313	пірамідальні одиниці SbS_3 (A_1)	[12], [147]
	асиметричні коливання одиниць $\text{AsS}_{3/2}$	[22], [33], [143], [146]
333	структурні одиниці $\text{AsS}_{3/2}$	[22], [143]
343	симетричні коливання пірамід $\text{AsS}_{3/2}$	[22], [33], [143], [146]
363	зв'язки As-S молекулярні кластери As_4S_4	[22], [72], [146] [33], [150]
382	пірамідальні одиниці As_2S_3	[22]
	молекулярні кластери As_4S_4	[150]
	зв'язки As-S	[33]
399	структурні одиниці As_2S_3	[22]
	зв'язки As-S у структурних одиницях As_2S_4	[33]

Найінтенсивніша смуга стекол $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ ($x=15, 20, 25, 30$) знаходиться при 291 cm^{-1} , це значення хвильового числа відповідає коливанням пірамідальних одиниць SbS_3 . Поступовий зсув основного піку зі збільшенням вмісту Sb може свідчити про відносну зміну інтенсивностей смуг, що відповідають коливанням структурних одиниць AsS_3 та SbS_3 .

У області більш високих частот спостерігаються чотири смуги при 333, 363, 382, 399 см^{-1} (Рис. 4.6б), що відповідають пірамідальним одиницям $\text{AsS}_{3/2}$ або молекулярним кластерам As_4S_4 або зв'язкам As-S [22], [33], [72], [143]. Пік при 228 см^{-1} (Рис. 4.6б), обумовлений коливаннями зв'язків As-As або структурних одиниць As_4S_4 , зникає зі збільшенням вмісту Sb [151]. З розкладу спектрів КРС можна зробити висновок, що у стеклах $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ ($x=0, 3, 15, 20, 25, 30$) крім основних структурних одиниць, тобто тригональних пірамід $\text{AsS}_{3/2}$ та $\text{SbS}_{3/2}$, існують також молекулярні кластери As_4S_4 і As_4S_3 . Сірка, ймовірно, сильно пов'язана із стибієм, що призводить до дефіциту сірки, пов'язаної з арсеном. Цей дефіцит і спричинює утворення стабільних фрагментів As_4S_4 та As_4S_3 [150]. Широка спектральна смуга при 50-150 см^{-1} характеризує коливання S-кілець або/та фрагментів кілець S_8 або хімічних зв'язків As-As при 153 см^{-1} (Рис. 4.6б)[8] та коливань одиниць As_4S_4 або гомополярних зв'язків As-As при 189 см^{-1} (Рис. 4.6б) [148], [149],[150].

Композиційні залежності інтенсивності смуг спектрів КРС стекол As_2S_3 - Sb_2S_3 вказують на те, що інтенсивність смуг, що відповідають коливанням молекулярних фрагментів, що пов'язані зі Sb та гомополярними зв'язками As-As збільшується зі зростанням вмісту стибію (Рис. 4.7). Інтенсивність смуг, що відповідають наявності пірамідальних одиниць $\text{AsS}_{3/2}$, зменшується при підвищенні вмісту Sb.

Слід зауважити, що композиційні залежності інтенсивності смуг, які відповідають основним структурним одиницям, отримані при моделюванні спектрів КРС стекол (Рис. 4.7) добре узгоджуються із експериментальними різницевиими спектрами КРС стекол As_2S_3 - Sb_2S_3 (Рис. 4.5).

Таким чином, дані спектрів КРС показують, що стекла As-Sb-S містять різні нанофази (Таблиця 4.2), концентрація яких змінюється в залежності від обраного композиційного перерізу.

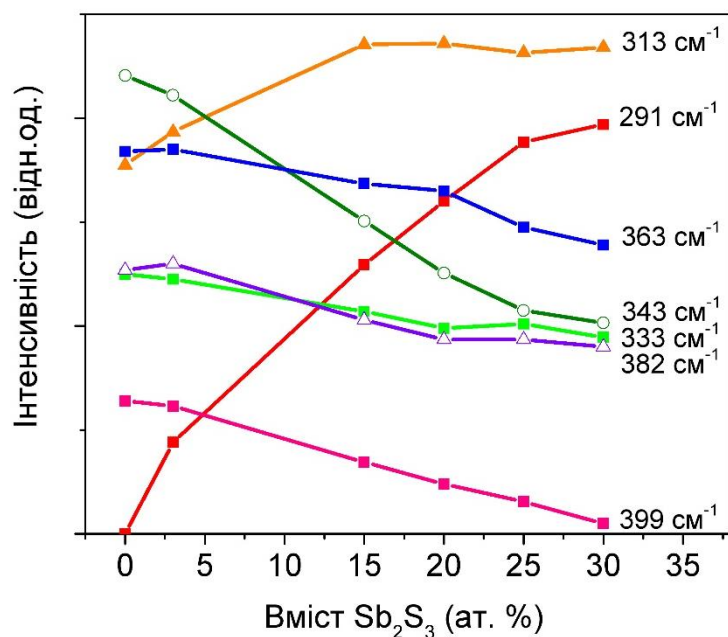


Рис. 4.7 Композиційні залежності інтенсивності смуг спектрів КРС стекл $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ [124]*, [125]*.

4.3. Спектри КРС стекл $\text{As}_2\text{Se}_3\text{: Mn}$

Отримані спектри КРС стекл As-Se легованих марганцем (Рис. 4.8) демонструють головну асиметричну смугу при 230 cm^{-1} , плече при 210 cm^{-1} та широку смугу при $\sim 100\text{ cm}^{-1}$.

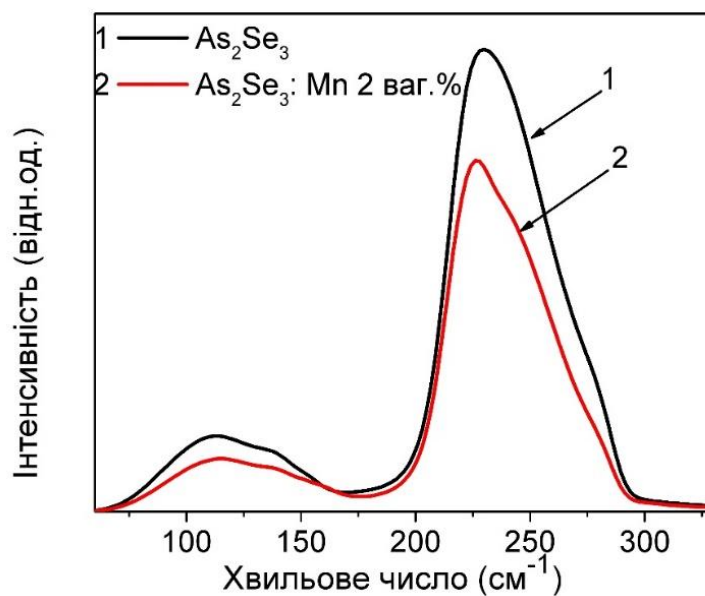


Рис. 4.8 Спектри КРС As_2Se_3 з марганцем (у концентраціях 0 ваг. % та 2 ваг. %) [152]*.

Додавання марганцю до стекол As_2Se_3 призвело до зменшення інтенсивності смуг у діапазоні $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$ (Рис. 4.9), що відповідають коливанням нестехіометричних молекулярних фрагментів, які містять гомополярні зв'язки As-As [8]. Найбільш інтенсивна смуга спектрів КРС стекол As_2Se_3 : Mn при 226 см^{-1} , інтенсивність якої зменшується зі збільшенням концентрації марганцю в стеклах [152]*.

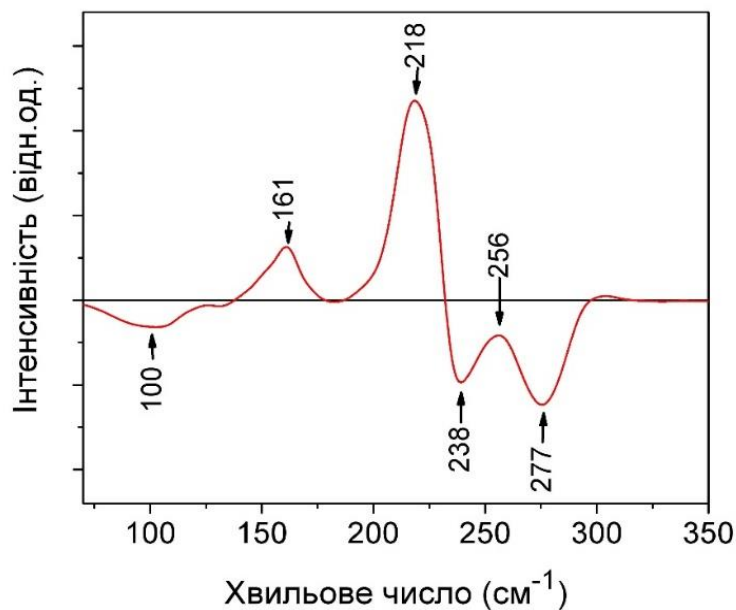


Рис. 4.9 Різницевий спектр КРС: As_2Se_3 : Mn 2 ваг. % – As_2Se_3 .

Моделювання спектрів КРС стекол As_2Se_3 легованих марганцем (у концентраціях 0 ваг. % та 2 ваг. %) проводилось за допомогою відомих з літератури смуг бінарних халькогенідних стекол As-Se та Mn-Se. Моделювання гаусіанами отриманих спектрів КРС стекол представлено на Рис. 4.10.

Широка смуга у діапазоні $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$ була описана з використанням набору гаусіанів при 85, 111, 137, 157 та 188 см^{-1} (Рис. 4.10 б). Для моделювання головного піку застосовано шість осциляторів: при 213, 226, 237, 245, 258 та 276 см^{-1} .

Спектри КРС стекол As_2Se_3 : Mn 2 ваг.% характеризуються інтенсивною смугою при 226 см^{-1} , що пов'язується з коливаннями пірамідальних одиниць $\text{AsSe}_{3/2}$ [38]. В отриманих спектрах спостерігається зменшення інтенсивності цієї смуги після введення марганцю. Пік при 237 см^{-1} може свідчити про присутність структурних

одиниць As_4Se_3 , які містять гомополярні зв'язки As–As, що є типовими для Se-дефіцитних сполук [38].

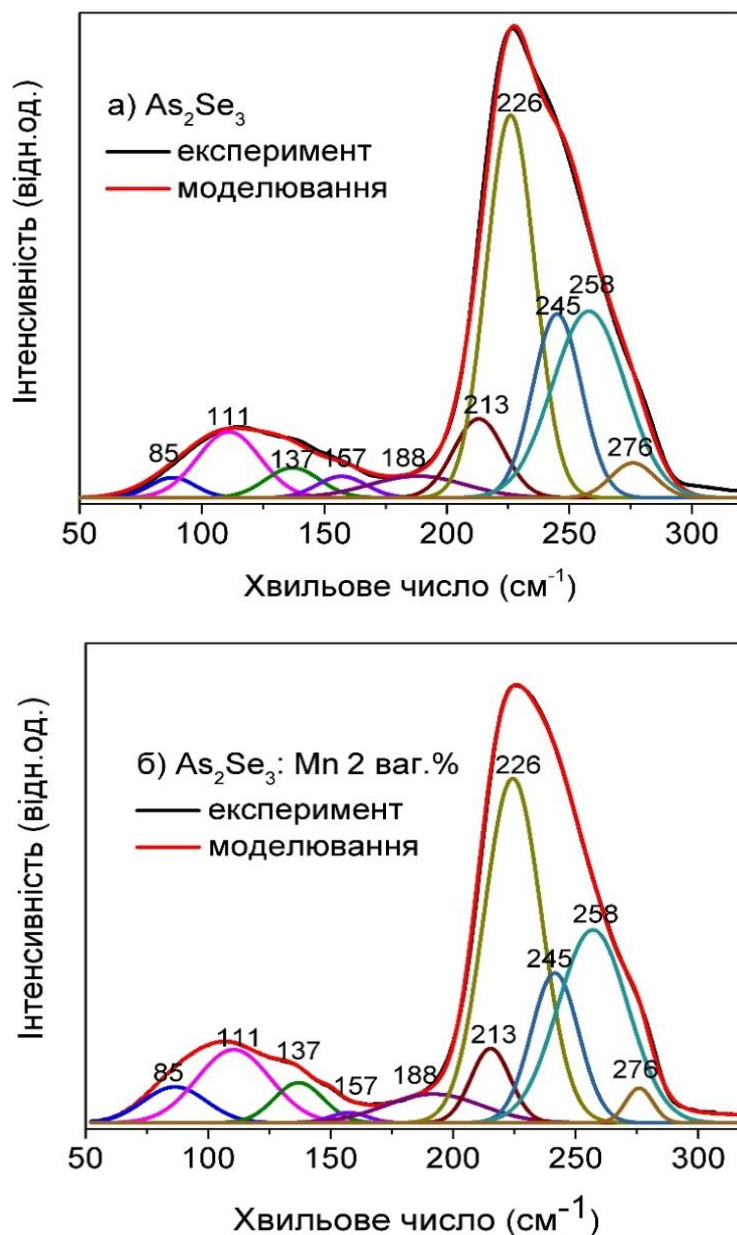


Рис. 4.10 Моделювання спектрів КРС стекел: а – As_2Se_3 ; б – As_2Se_3 : Mn 2 ваг.% [127]*.

У вищій частотній області знаходяться дві менш інтенсивні смуги при 245 та 258 cm^{-1} . Пік при 245 cm^{-1} відповідає коливанням зв'язків As–Se у молекулах As_4Se_3 [38]. На присутність Se–Se коливань у Se-ланцюжках може вказувати смуга при 258 cm^{-1} . Смуга при 213 cm^{-1} пов'язана з коливаннями зв'язків As–As.

Смути, що розташовані у діапазоні $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$ (Рис. 4.10 б) підтверджують наявність структурних одиниць, що містять зв'язки As–As. Пік при 276 см^{-1} може бути пов'язаним з коливальними модами –Se–Se– містків між пірамідальними одиницями AsSe_3 і As_4Se_4 чи одиницями As_4Se_3 [38]. Інтерпретація смуг використаних для моделювання спектрів КРС стекел $\text{As}_2\text{Se}_3\text{:Mn}$ наведена у Таблиці 4.3.

Таким чином, спектри КРС показують, що халькогенідні стекла As_2Se_3 з марганцем (у концентраціях 0 ваг. % та 2 ваг. %) містять різні нанофази.

Таблиця 4.3

Інтерпретація смуг спектрів КРС халькогенідних стекел $\text{As}_2\text{Se}_3\text{:Mn}$.

Хвильове число (см^{-1})	Інтерпретація	Посилання
100–200	структурні одиниці, що містять зв'язки As–As	[153], [154]
213	зв'язки As–As	[153]
226	пірамідальні одиниці $\text{AsSe}_{3/2}$	[38]
245	зв'язки As–Se в структурних одиницях As_4Se_4	[153]
258	зв'язки Se–Se у Se-кільцях	[155][148]
276	містки –Se–Se– між пірамідальними одиницями AsSe_3 та одиницями As_4Se_4 або As_4Se_3	[38]

4.4. Спектри КРС стекел Ge-As-S

Виміряні спектри комбінаційного розсіювання світла стекел Ge-As-S (показані на Рис. 4.11) демонструють основну асиметричну смугу близько 346 см^{-1} , смугу-плече при 372 см^{-1} та 410 см^{-1} , пік при 245 см^{-1} і широку смугу навколо 135 см^{-1} . Інтенси́вність піків у спектрах КРС збільшується із ростом вмісту As та S у досліджуваних зразках стекел Ge-As-S.

Моделювання спектрів КРС стекел Ge-As-S (Рис. 4.12) проводилося з використанням відомих структурних одиниць бінарних стекел As_2S_3 та Ge-S. Широка смуга в області $50\text{--}195\text{ см}^{-1}$ була описана з використанням серії гаусіанів при 83, 110, 151 та 189 см^{-1} (позначені як А, В, С та D, Рис. 4.12). Три осцилятора при 219, 234 та

255 см^{-1} (позначені як E, F та G, Рис. 4.12) були використані для моделювання піку при $\sim 245\text{ см}^{-1}$. Для опису найінтенсивнішого піку було застосовано 7 осциляторів при $340, 343, 364, 374, 410, 430$ та 474 см^{-1} (позначені як H, I, J, K, L, M та N, Рис. 4.12).

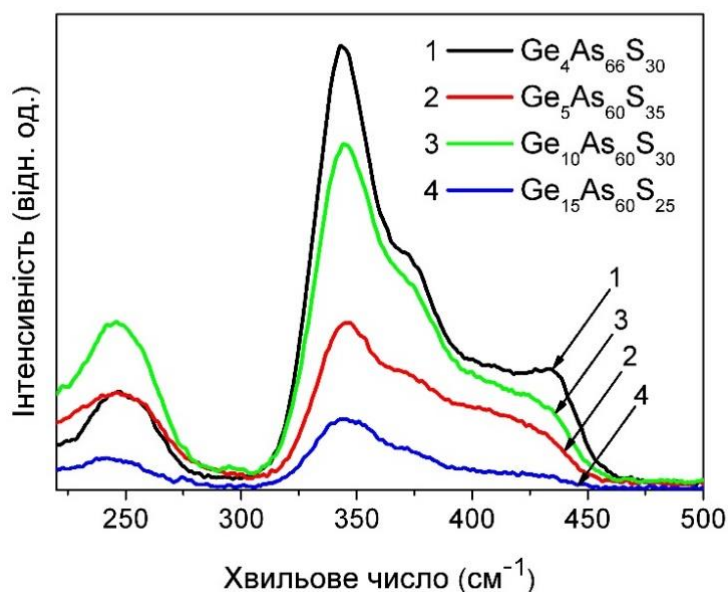


Рис. 4.11 Спектри КРС стекел Ge-As-S [143]*.

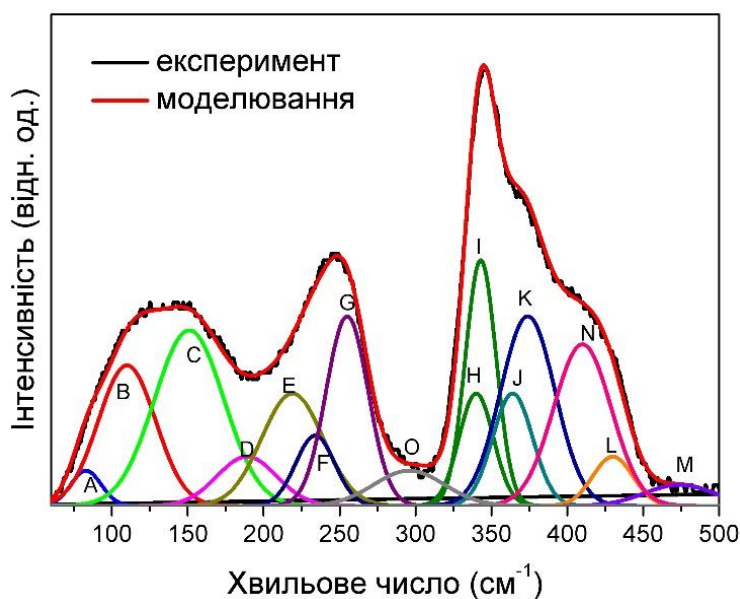


Рис. 4.12 Моделювання спектрів КРС стекел $\text{Ge}_{35}\text{As}_5\text{S}_{60}$: A – 83 см^{-1} , B – 110 см^{-1} , C – 151 см^{-1} , D – 189 см^{-1} , E – 219 см^{-1} , F – 234 см^{-1} , G – 255 см^{-1} , O – 295 см^{-1} , H – 340 см^{-1} , I – 343 см^{-1} , J – 364 см^{-1} , K – 374 см^{-1} , N – 410 см^{-1} , L – 430 см^{-1} , M – 474 см^{-1} [143]*.

Спектри КРС стекел Ge-As-S характеризуються сильною смугою при $\sim 340\text{ см}^{-1}$, що в основному є композиційно незалежною, оскільки частоти коливань

симетричних A_1 мод тетраедрів $\text{GeS}_{4/2}$ та коливань пірамід $\text{AsS}_{3/2}$ майже співпадають. У даному випадку: смуга при 343 см^{-1} (позначена як I, Рис. 4.12) для перших, при 340 см^{-1} (позначена як H, Рис. 4.12) – для других [38]. В отриманих спектрах можна спостерігати збільшення інтенсивності смуг, що пов'язані з Ge. Ця особливість пов'язана із ростом концентрації Ge і як наслідок утворенням тетраедричних одиниць із спільним кутом $\text{GeS}_{4/2}$. Пік при 364 см^{-1} пов'язаний із коливаннями одиниць As_4S_4 [142], [156], [157]. У вищій частотній області присутні три смуги при 374 , 430 та 474 см^{-1} (позначені як K, L, M, Рис. 4.12). Смуга при 374 см^{-1} може інтерпретуватися як A_1 мода до смуги при 343 см^{-1} [158], [159]. Піки при 410 та 430 см^{-1} вказують на присутність коливань зв'язків S-S [158], [159]. Смуга при 474 см^{-1} може бути пов'язана з коливаннями S кілець чи S_8 кільцевих фрагментів [142], [156], [157].

Широка смуга, що розташована при $\sim 135\text{ см}^{-1}$ приписується коливанням зв'язків S-S при 83 та при 151 см^{-1} (позначені як A та C, Рис. 4.12) [158], коливання атомів S у тетраедрах $\text{GeS}_{4/2}$ при 110 см^{-1} (позначена як B, Рис. 4.12) [159] та коливанням одиниць As_4S_4 при 189 см^{-1} (позначена як D, Рис. 4.12) [22].

Смуга при $\sim 245\text{ см}^{-1}$ описує присутність S кілець чи кільцевих фрагментів S_8 при 219 см^{-1} (позначена як E, Рис. 4.12) [142], коливань одиниць As_4S_4 при 234 см^{-1} (позначено як F, Рис. 4.12) [22] та коливань гомополярних зв'язків Ge–Ge і As–As у тетраедральних одиницях $\text{S}_3\text{Ge–GeS}_3$ та пірамідальних одиницях $\text{S}_2\text{As–AsS}_2$ при 255 см^{-1} (позначено як G, Рис. 4.12) [160].

Композиційні залежності інтенсивності смуг (Рис. 4.13), що відповідають коливанням характерних структурних елементів було отримано із змодельованих даних. Спостерігалось збільшення інтенсивності смуг змодельованих осциляторами I (343 см^{-1}) та J (364 см^{-1}), а також зменшення інтенсивності – G (255 см^{-1}) та L (430 см^{-1}).

Таблиця 4.4

Інтерпретація смуг спектрів КРС халькогенідних стекол Ge-As-S [143]*.

Хвильове число (cm^{-1})	Інтерпретація	Посилання
83 (A)	зв'язки S-S	[158]
110 (B)	коливання атомів S у тетраедрах $\text{GeS}_{4/2}$	[159]
151 (C)	зв'язки S-S	[158]
189 (D)	структурні одиниці As_4S_4	[22]
219 (E)	S кільця чи S_8 кільцеві фрагменти	[142]
234 (F)	структурні одиниці As_4S_4	[22]
255 (G)	гомополярні зв'язки Ge-Ge і As-As у тетраедрах $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3$ та пірамідальних одиницях $\text{S}_2\text{As-AsS}_2$	[160]
340 (H)	симетричні A_1 моди тетраедрів $\text{GeS}_{4/2}$	[160]
343 (I)	пірамідальні одиниці $\text{AsS}_{3/2}$	[22], [33], [143], [146]
364 (J)	структурні одиниці As_4S_4	[142], [156], [157]
374 (K)	A_1 мода до смуги при 343 cm^{-1}	[159],[158]
410 (N)	зв'язки S-S	[158],[159]
430 (L)	зв'язки S-S	[158],[159]
474 (M)	S кільця чи S_8 кільцеві фрагменти	[142], [156], [157]

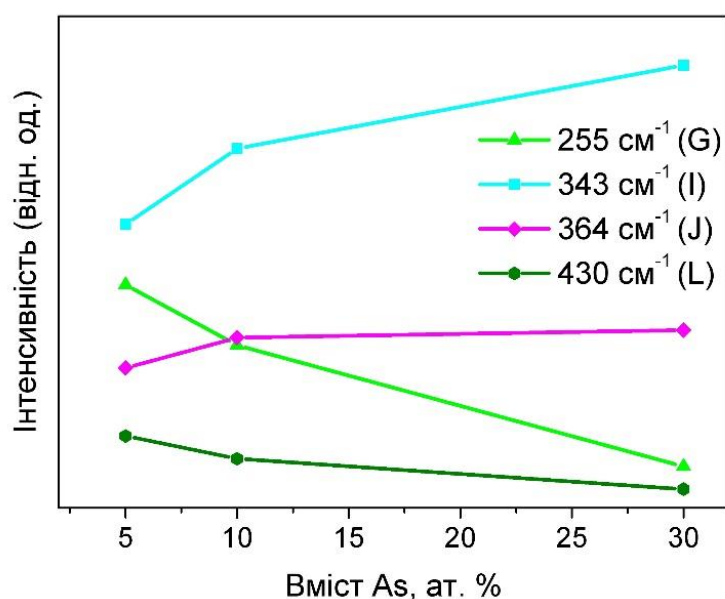


Рис. 4.13 Композиційні залежності інтенсивності основних смуг спектрів КРС стекол Ge-As-S [127]*.

Результати показують, що кількість гомополярних зв'язків Ge–Ge або As–As зростає із збільшенням вмісту Ge, а інтенсивність смуг пов'язаних з пірамідальними одиницями $\text{AsS}_{3/2}$ зменшується.

Отже, дані КРС підтверджують, що ХС Ge-As-S містять різні нанофази, концентрація яких змінюється вздовж композиційного ряду.

4.5. Спектри КРС стекел Ge-As-Se

Спектри КРС зразків Ge-As-Se (представлені на Рис. 4.14) містять головну асиметричну смугу біля 230 см^{-1} , плече при 198 см^{-1} та широку смугу біля 100 см^{-1} .

Смути, що спостерігаються у спектрах КРС стекел Ge-As-Se можуть бути описані смугами бінарних стекел As_2Se_3 та GeSe_2 , що вивчалися у роботах [8], [38], [75], [148]. Найсильніша смуга спектру КРС при 226 см^{-1} показує наявність коливань пірамідальних одиниць $\text{AsSe}_{3/2}$ [38]. Смуга при 237 см^{-1} пов'язується з коливаннями одиниць As_4Se_3 [38]. Додаткова слабша смуга може бути виділена при 258 см^{-1} , вона відповідає присутності зв'язків Se-Se [148]. Інтенсивність найменш інтенсивного піку близько 198 см^{-1} збільшується із ростом вмісту Ge. Більше того, дві головні смуги при 226 і 237 см^{-1} та смуга при 110 см^{-1} стають помітними із збільшенням концентрації Ge (Рис. 4.15).

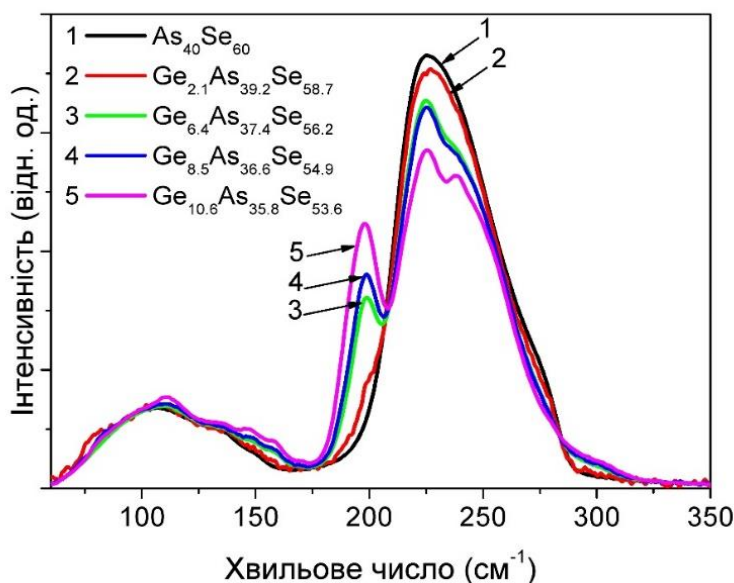


Рис. 4.14 Спектри КРС стекел As_2Se_3 ; $\text{Ge}_{2,1}\text{As}_{39,2}\text{Se}_{58,7}$; $\text{Ge}_{6,4}\text{As}_{37,4}\text{Se}_{56,2}$; $\text{Ge}_{8,5}\text{As}_{36,6}\text{Se}_{54,9}$; $\text{Ge}_{10,6}\text{As}_{35,8}\text{Se}_{53,6}$ [161]*.

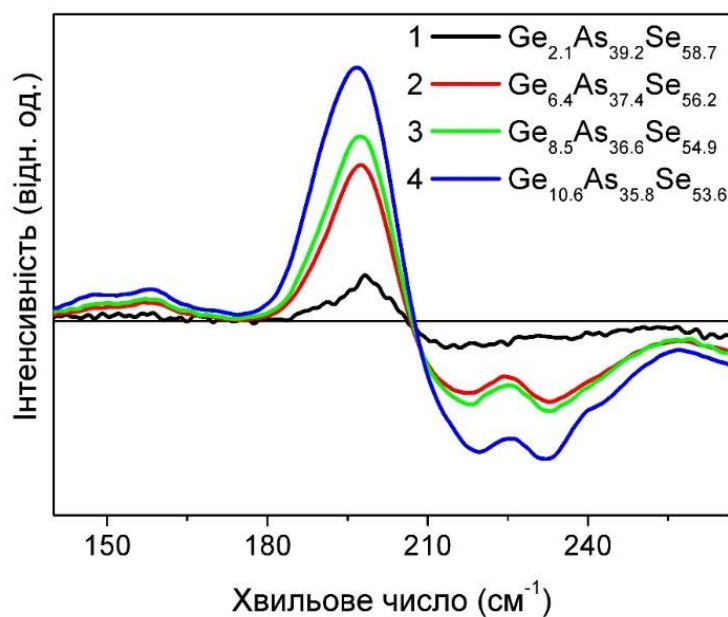


Рис. 4.15 Різницева ІФ-спектроскопія KPC стекел Ge-As-Se.

Моделювання спектрів KPC стекел Ge-As-Se відбувалося з використанням відомих смуг основних структурних одиниць бінарних стекел As_2Se_3 та GeSe_2 . Широка смуга в діапазоні $60\text{--}180\text{ см}^{-1}$ була описана серією гаусіанів при $85, 110, 137, 150, 157$ та 188 см^{-1} (Рис. 4.16 б). Один осцилятор (Рис. 4.16 б) було використано для моделювання плеча при 198 см^{-1} у спектрах зразків, що містять Ge. Для моделювання найінтенсивнішої смуги було застосовано шість осциляторів при $213, 226, 237, 245, 258$ та 276 см^{-1} (Рис. 4.16 б).

Для спектрів KPC стекел As_2Se_3 характерна сильна смуга при 226 см^{-1} (Рис. 4.16 б), що відповідає коливанням пірамідальних одиниць $\text{AsSe}_{3/2}$ [38]. В отриманих спектрах KPC спостерігається зменшення інтенсивності цієї смуги. У вищому частотному діапазоні є дві слабші смуги при 245 та 258 см^{-1} (Рис. 4.16 б). Смуга при 245 см^{-1} може інтерпретуватися як коливання зв'язків As–Se у структурних фрагментах As_4Se_4 . Смуга при 258 см^{-1} відповідає коливанням зв'язків Se–Se у Se-ланцюжках. Беручи до уваги, що кластери Ge–Ge можуть бути утворені у стеклах багатих селеном [162], формування невеликої кількості кластерів Se–Se в цих Ge-вмісних стеклах є логічним. Смуги розташовані у діапазоні $100\text{--}190\text{ см}^{-1}$ (Рис. 4.16 б) підтверджують присутність структурних одиниць, що містять зв'язки As–As та Ge–

As [75], [154]. Сму́га при 276 см^{-1} описує коливання містків —Se—Se— між пірамідальними одиницями AsSe_3 та As_4Se_4 або кластерами As_4Se_3 [38].

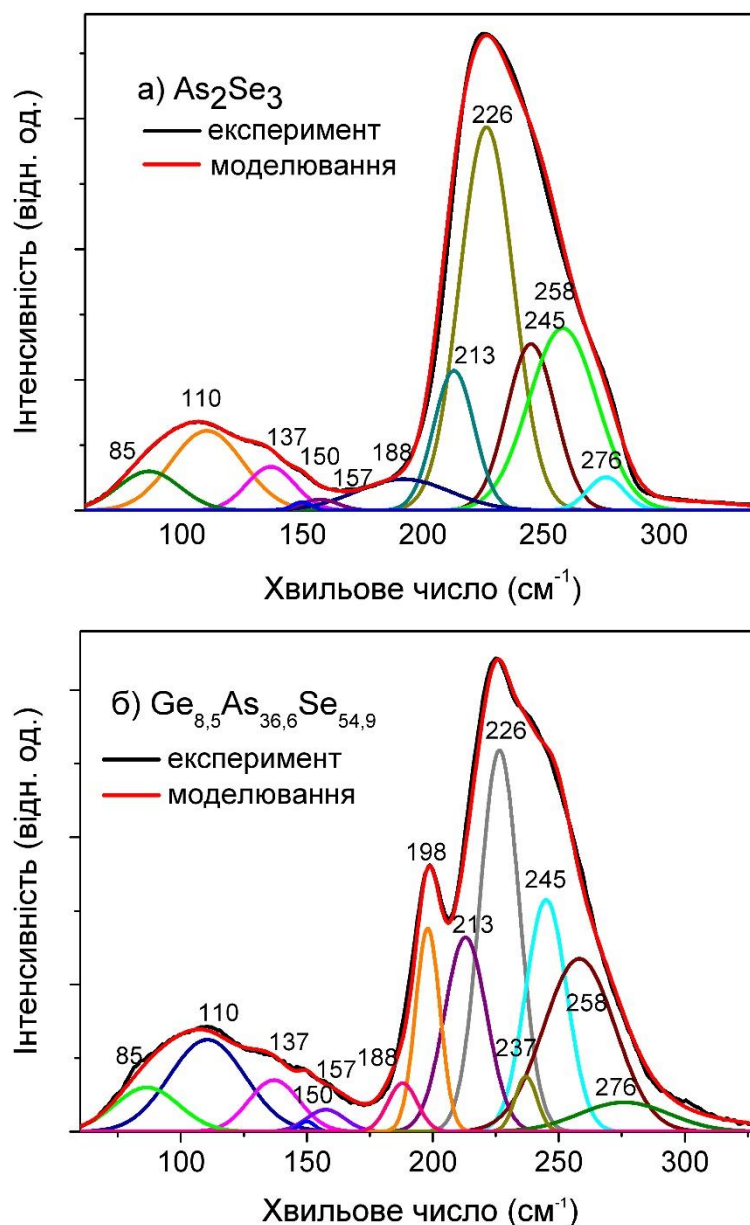


Рис. 4.16 Моделювання спектрів КРС стекел: а – As_2Se_3 , б – $\text{Ge}_{8,5}\text{As}_{36,6}\text{Se}_{54,9}$ [161]*.

Для зразка $\text{Ge}_{2,1}\text{As}_{39,2}\text{Se}_{58,7}$ спектр КРС показує додаткову сильну смугу розташовану при 198 см^{-1} (Рис. 4.16 б). Інтенсивність цієї смуги збільшується із ростом вмісту Ge і вона асоціюється із формуванням тетраедральних одиниць $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ із спільним кутом [163], [164]. Сму́га при 213 см^{-1} описує коливання тетраедральних одиниць $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ із спільною вершиною.

Таблиця 4.5

Інтерпретація смуг спектрів КРС халькогенідних стекол Ge-As-Se [161]*.

Хвильове число (см^{-1})	Інтерпретація	Посилання
100–190	структурні одиниці, що містять зв'язки As–As та Ge–As	[75], [154]
198	тетраедральні одиниці $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ із спільним кутом	[163], [164]
213	тетраедральні одиниці $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ із спільною вершиною	[163], [164]
226	пірамідальні одиниці $\text{AsSe}_{3/2}$	[38]
237	As_4Se_3 кластери	[38]
245	зв'язки As–Se у структурних одиницях As_4Se_4	[75]
258	зв'язки Se–Se у Se-ланцюжках	[155][148]
276	коливальні моди містків –Se–Se– між пірамідальними одиницями AsSe_3 та As_4Se_4	[38]

Пік при 237 см^{-1} (Рис. 4.16 б), стає чітко помітним при збільшенні концентрації Ge до 6 ат. %, він відповідає коливанням структурних одиниць As_4Se_3 , які містять гомополярні зв'язки As–As, що властиві для Se-дефіцитних сполук [38]. Смуга при 245 см^{-1} (Рис. 4.16 б) пов'язана з присутністю зв'язків As–Se у молекулах As_4Se_3 [75]. Пік при 258 см^{-1} (Рис. 4.16 б) відповідає коливанням зв'язків Se–Se [155]. Інтерпретація смуг спектрів КРС стекол Ge-As-Se представлена у Таблиці 4.5.

Композиційні залежності інтенсивності характеристичних смуг були отримані із даних моделювання спектрів КРС та представлені на Рис. 4.17. Можемо спостерігати збільшення інтенсивності осциляторів при 198 см^{-1} , 213 см^{-1} , 237 см^{-1} , 245 см^{-1} , а також зменшення інтенсивності смуг при 226 см^{-1} та 258 см^{-1} . Поведінка смуги при 245 см^{-1} (Рис. 4.16 б) є характерною для Se-дефіцитних структур, що містять гомополярні зв'язки As–As [161]*.

Композиційні залежності смуг спектрів КРС показують, що інтенсивність зв'язків пов'язаних із Se зменшується зі збільшенням концентрації Ge, що якісно

відображає зміну коливальної щільності станів досліджуваних зразків Ge–As–Se [161]*.

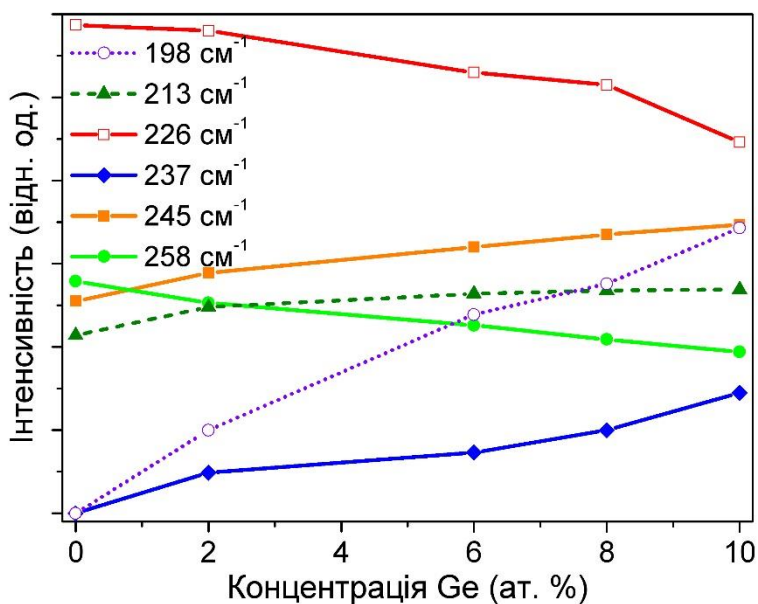


Рис. 4.17 Композиційні залежності інтенсивності смуг спектрів КРС стекел Ge–As–Se [161]*.

Як показано у роботі [155], концентрація гомополярних зв'язків Ge–Ge або As–As збільшується у зразках із більшим вмістом Ge або As [155]. А вміст гомополярних зв'язків As–As збільшується із ростом концентрації Ge у зразках Ge–As–Se (Рис. 4.17). Таким чином, результати КРС показали, що стекла Ge–As–Se є наноструктурованими, а концентрація нанофаз еволюційно змінюється в залежності від складу [161]*.

4.6. Спектри КРС стекел As–S–Se

Спектри КРС стекел серії As–S–Se: $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$, $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{S}_{30}$, $\text{As}_{40}\text{Se}_{10}\text{S}_{50}$ та $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ представлені на Рис. 4.18. Криві залежностей інтенсивності від хвильового числа містять два головні піки при 230 cm^{-1} та при 350 cm^{-1} та широку смугу при 150 cm^{-1} [31], [71], [72], [130], [131], [165], [166]. Смуги, що спостерігаються у спектрах КРС стекел As–Se–S можуть бути описані коливальними модами структурних одиниць бінарних стекел As_2Se_3 та As_2S_3 , що вивчалися багатьма вченими у роботах [8], [33], [148], [167].

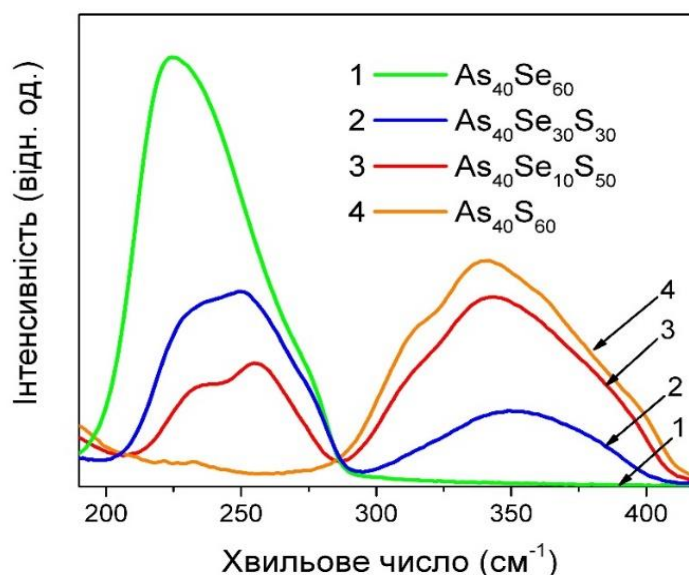


Рис. 4.18 Спектри КРС стекел $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$, $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{S}_{30}$, $\text{As}_{40}\text{Se}_{10}\text{S}_{50}$ та $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ [134]*.

Як бачимо, інтенсивність головної смуги при 228 см^{-1} , що спричинена коливаннями пірамідальних одиниць $\text{AsSe}_{3/2}$ [8], [167] збільшується із ростом вмісту селену. При більш низьких концентраціях селену в межах основного піку стають видимими смуги при 241 та 254 см^{-1} . Додаткову смугу можна виявити при 343 см^{-1} , вона характеризує коливанням пірамідальних структурних одиниць $\text{AsS}_{3/2}$. Смуги в діапазоні $150 - 200\text{ см}^{-1}$ стають помітними при збільшенні концентрації сірки. Для моделювання спектрів КРС були використанні відомі положення смуг основних структурних одиниць бінарних халькогенідних стекел As_2Se_3 та As_2S_3 . Отримані змодельовані спектри представлені на Рис. 4.19 а-г.

Моделювання проводилося наступним чином: для моделювання спектру у діапазоні $210\text{--}290\text{ см}^{-1}$ було використано чотири осцилятори при 228 см^{-1} , 241 см^{-1} , 254 см^{-1} та 273 см^{-1} (Рис. 4.19 б-г). Для опису додаткового інтенсивного піку при 350 см^{-1} було використано серію гаусіанів: при 315 см^{-1} , 333 см^{-1} , 343 см^{-1} , 362 см^{-1} та 381 см^{-1} (Рис. 4.19 а-в) [134]*.

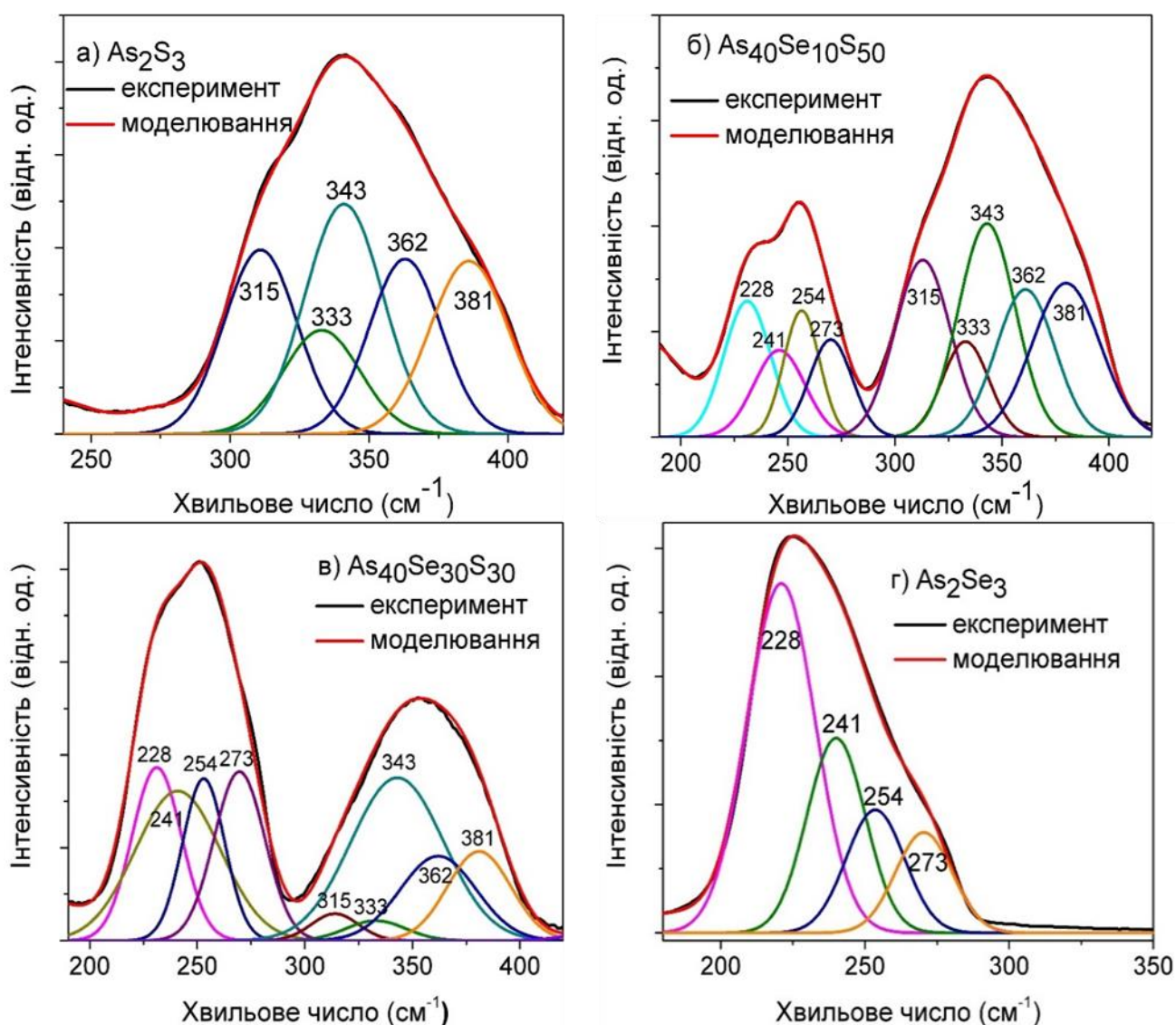


Рис. 4.19 Моделювання спектрів КРС стекел: а – $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$; б – $\text{As}_{40}\text{Se}_{10}\text{S}_{50}$; в – $\text{As}_{40}\text{Se}_{30}\text{S}_{30}$; г – $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ [134]*.

У діапазоні спектру КРС $200\text{--}290\text{ см}^{-1}$ присутня сильна характеристична смуга при 228 см^{-1} (Рис. 4.19г). Вона описує коливання пірамідальних структурних одиниць $\text{AsSe}_{3/2}$. В отриманих спектрах спостерігається зменшення інтенсивності цієї смуги із збільшенням концентрації сірки.

У області вищих частот було виявлено дві слабші смуги при 241 та 254 см^{-1} (Рис. 4.19 г). Смуга при 241 см^{-1} може інтерпретуватися як коливання зв'язків As--Se в структурних одиницях As_4Se_4 [130], [148], [161]. Смуга при 254 см^{-1} відповідає коливанням Se--Se у Se -ланцюжках [72], [130], [161].

Таблиця 4.6

Інтерпретація смуг спектрів КРС халькогенідних стекол As-S-Se [134]*.

Хвильове число (см ⁻¹)	Інтерпретація	Посилання
228	пірамідальні одиниці AsSe _{3/2}	[72], [130], [148], [161]
241	зв'язки As–Se у одиницях As ₄ Se ₄ і/або Se–Se ланцюжки	[130], [148], [161]
254	зв'язки As–Se у одиницях AsSe _{3/2} і/або Se– Se кільця Se–Se зв'язки у вільному Se та зв'язки As–Se	[72], [130], [161] [148]
273	зв'язки As–Se у As ₄ Se ₄ молекулах	[148], [161]
315	пірамідальні одиниці AsS _{3/2}	[22]
333	пірамідальні одиниці AsS _{3/2}	[144]
343	пірамідальні одиниці AsS _{3/2}	[22], [72], [144]
362	зв'язки As–S і/або As ₄ S ₄	[22], [72]
381	пірамідальні одиниці As ₂ S ₃	[22]

Смуга при 273 см⁻¹ (Рис. 4.19 б-г) може бути пов'язана з коливаннями –Se–Se–містків між пірамідальними одиницями AsSe₃ та As₄Se₄ або кластерами As₄Se₃ [38].

Спектри КРС стекол As-Se-S також характеризуються сильною смугою при 343 см⁻¹ (Рис. 4.19 б-в) та менш інтенсивними піками при 315 см⁻¹ та 333 см⁻¹ (Рис. 4.19), що відповідають присутності пірамід AsS_{3/2} [22], [72], [144]. Пік при 362 см⁻¹ (Рис. 4.19 а-в) пов'язується з коливаннями одиниць As₄S₄ [22], [72]. У області вищих частот, спостерігається смуга при 381 см⁻¹ (Рис. 4.19 а-в), що відповідає коливанням пірамід As₂S₃ [22]. Для наочності всі смуги спектрів КРС стекол As-Se-S наведені у Таблиці 4.6.

З композиційних залежностей для стекол As-Se-S (Рис. 4.20) можна зробити висновок, що інтенсивність смуг, які пов'язані із гомополярними As–As зв'язками та молекулярними фрагментами, що містять селен зменшується із збільшенням концентрації сірки. Інтенсивність смуг, що відповідають присутності пірамідальних одиниць AsS_{3/2} зростає із ростом вмісту сірки.

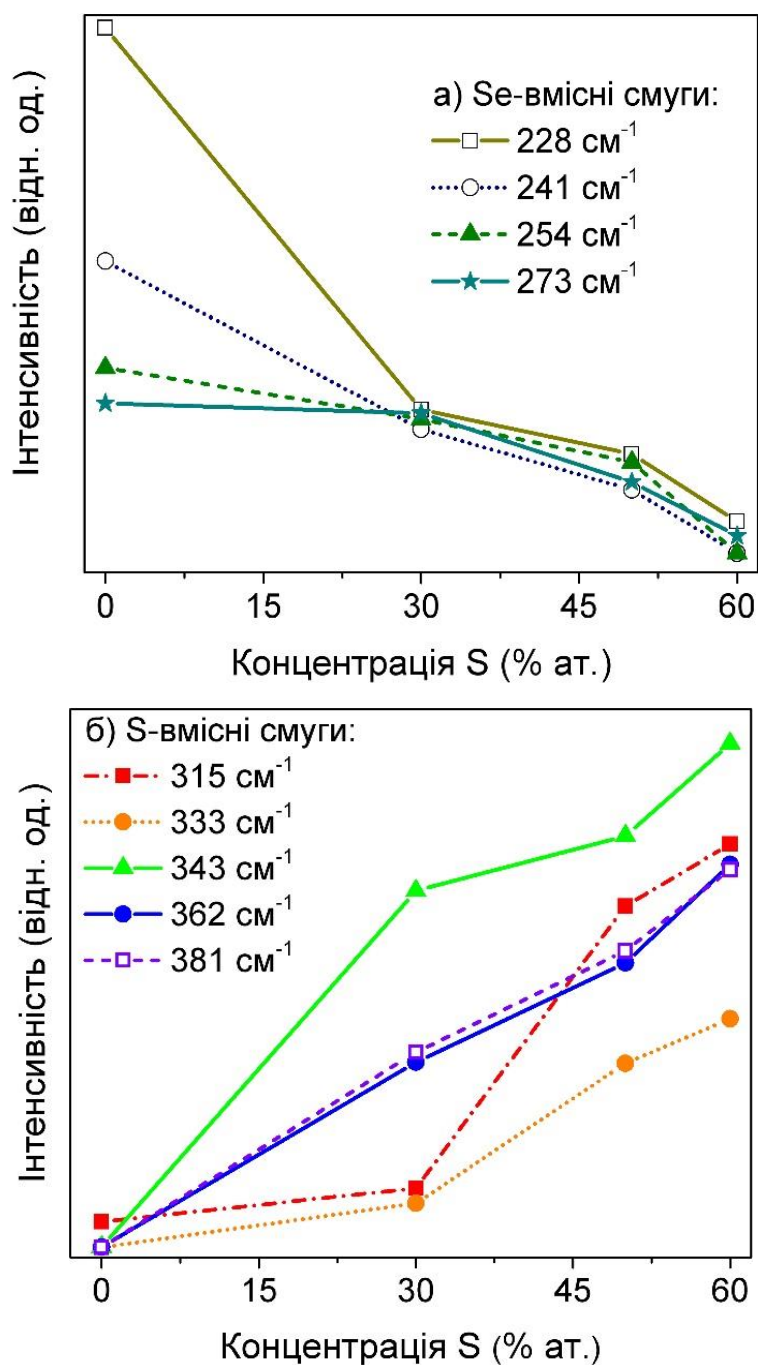


Рис. 4.20 Композиційні залежності інтенсивності смуг спектрів КРС стекол As-Se-S [134]*.

Таким чином, спектри КРС демонструють, що стекла As-S-Se містять різні нанофази, концентрація яких змінюється вздовж композиційного ряду.

Висновки до розділу 4

1. У цьому розділі представлено аналіз спектрів КРС халькогенідних стекол $\text{As}_2\text{S}_3\text{:Ag}$, $\text{As}_2\text{Se}_3\text{:Mn}$, Ge-As-Se , Ge-As-S , As-S-Se , As-S-Sb та наведено результати моделювання отриманих спектрів КРС.

2. Встановлено наявність у досліджених складах ХС різних нанofаз: пірамідальних одиниць $\text{AsSe}_{3/2}$ (228 см^{-1}), структурних одиниць As_4Se_4 (237 см^{-1}), кілець Se_8 (252 см^{-1}), тетраедральних одиниць $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ із спільним кутом (198 см^{-1}), тетраедральних одиниць $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ із спільною вершиною (213 см^{-1}), пірамідальних одиниць $\text{AsS}_{3/2}$ ($315, 333, 343\text{ см}^{-1}$), зв'язків Ag-S (273 см^{-1}), тетраедрів $\text{Ge}(\text{S}_{1/2})_4$ (343 см^{-1}), пірамідальних одиниць SbS_3 ($292, 314\text{ см}^{-1}$).

3. Показано, що для халькогенідних стекол, які вивчалися відносна концентрація нанofаз змінюється зі складом.

4. Результати аналізу змодельованих спектрів КРС корелюють з параметрами ближнього порядку, що були отримані з ФПР. Вони свідчать про те, що легування і зміна складу ХС спричиняє зміну відносної концентрації молекулярних фрагментів, що містять зв'язки As-S для сульфідних стекол та зв'язки As-Se для селенідних халькогенідних стекол.

РОЗДІЛ 5

Формування поверхневих рельєфів на тонких плівках і нанокомпозитах на їх основі

Халькогенідні стекла є надзвичайно привабливими з огляду на різні сфери застосування, які використовують їх здатність до прямого одностадійного формування поверхневого рельєфу, що тісно пов'язано з індукованим масопереносом при опроміненні [1], [168], [169]. Керування структурою халькогенідних стекол у нанометровому масштабі відкриває нові можливості для отримання середовищ з регульованими оптичними, електричними і тепловими властивостями.

Структури поверхневого рельєфу на халькогенідних стеклах можуть використовуватися безпосередньо як функціональні оптичні матеріали, так і опосередковано, використовуючи їх як мікроструктури або наноструктури інших матеріалів. Цими наноструктурами можуть бути квантові точки (0D), халькогенідні молекули, розміщені у нанорозмірних каналах (1D), тонкі плівки та багат шарові структури (2D) і т.д. [170], [171].

У цьому розділі буде представлено результати дослідження процесу прямого (без селективного травлення) формування періодичних структур на поверхні плівок $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ та $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$ з використанням електронно-променевої літографії та результати прямого запису голографічних дифракційних решіток на багат шарових наноструктурах As_2S_3 : Ag/Se.

5.1. Запис поверхневих структур електронним пучком на тонких плівках халькогенідних стекол

Численні дослідження були зосереджені на фото- і термічно викликаних змінах та властивостях зображень шарів $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ ($x = 0; 20; 30; 40; 60$) щодо їх застосування для виготовлення решіток [31], [59], [61], [71], [76], [166], [172], [173]. Дослідження впливу електронного пучка на халькогенідні плівки системи Ge-As-Se показали формування різних поверхневих рельєфів та масового транспорту або

взаємодії між індукованими зарядами [174]–[176]. Геометричні параметри та форма рельєфів залежать від хімічного складу плівки.

Останнім часом інтенсивно вивчаються аморфні халькогенідні системи Ge-As-S [81], [126], [157], [160], [177]–[179], які характеризуються довгостроковою стабільністю, а також хорошим пропусканням у видимому та ближньому ІЧ діапазонах. Фотоіндуковані ефекти у тонких плівках стекол Ge-As-S були досліджені у роботах [96], [180].

Прямий запис поверхневих рельєфів не потребує етапу селективного травлення для формування поверхневого рельєфу, оскільки в цьому випадку рельєф формується безпосередньо під час процесу опромінення. Відсутність етапу селективного травлення є перевагою, бо часто хімічні речовини, що використовуються для травлення є токсичними. Також під час процесу селективного травлення необхідно контролювати багато параметрів (температуру, концентрацію протравлювача тощо). Таким чином, розробка одноетапного способу виготовлення поверхневих рельєфів вважається перспективною для виготовлення плоских оптичних елементів.

5.1.1. Механізм утворення поверхневого рельєфу на тонких плівках

Зміну форми та параметрів отриманого рельєфу на поверхні плівок $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ та $\text{As}_4\text{S}_{66}\text{Ge}_{30}$ можна пояснити зарядовою моделлю, яка раніше використовувалася для процесів формування рельєфу в плівках халькогеніду Ge-As-Se (Рис. 5.1) [174]–[176].

Відповідно до цієї моделі, на початковій стадії опромінення (в області з низькою дозою опромінення) збільшення висоти рельєфу поверхні у формі конуса пояснюється швидким збільшенням величини та щільності області позитивного заряду поблизу поверхні плівки. Більше того, формування рельєфу цієї форми зумовлено електростатичним розширенням структури в області цього заряду. Початкова доза, при якій з'являється поверхневий рельєф, характеризує чутливість плівки до опромінення електронами та демонструє її ефективність для використання в якості фоторезисту для одностадійної (сухої) електронної літографії.

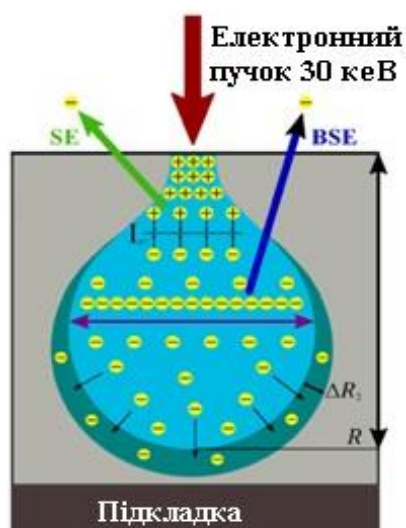


Рис. 5.1 Схема формування поверхневого рельєфу в рамках зарядової моделі [176].

Формування поверхневого рельєфу може бути пояснено структурними змінами у плівці та виникненням області поверхневого заряду (англ. space charge region, SCR) під час взаємодії плівки та електронного променя. Коли електронний промінь потрапляє на поверхню плівки, відбувається передача енергії від падаючих електронів до матеріалу плівки. Проникнення первинних електронів у плівку призводить до накопичення заряду у плівці та на її поверхні, а також до викиду електронів із плівки назад у вакуум. Потік випромінювання складається з вторинних електронів (SE) і електронів, розсіяних у зворотному напрямку (BSE) [175]. Механізм зарядки включає конкуренцію між кількістю поглинутих електронів та кількістю розсіяних у зворотному напрямку вторинних електронів із зразка у вакуум. Розсіяння електронів у зворотному напрямку починається на глибині $L < R/2$. У результаті проникнення первинних електронів у плівку утворюється область з негативним зарядом:

$$Q_+ = (1 - \eta) I_0 t, \quad (5.1)$$

де η – коефіцієнт BSE випромінювання, I_0 – струм первинних електронів, t – час експозиції. Товщина області Q_+ дорівнює глибині проникнення падаючих електронів R . За рахунок емісії вторинних електронів, викинутих назад у вакуум з поверхневих шарів плівки, утворюється відносно тонкий приповерхній шар з позитивним зарядом Q_+ та товщиною $l \approx 3\lambda$ (λ – середній вільний пробіг електрона). Ці два шари із зарядами

Q_- і Q_+ створюють електричне поле в області взаємодії плівки [181]–[183]. Отже, виникає поверхневий потенціал V_s , величина і знак якого залежать від загального заряду $\Delta Q = |Q_- - Q_+|$ за такою формулою: [175], [183]

$$V_s = \frac{\Delta Q h}{\varepsilon_0 \varepsilon_r S} + \frac{(Q_+ I + Q_- R)}{2 \varepsilon_0 \varepsilon_r S} \quad (5.2)$$

де S – площа опроміненої області, h – товщина плівки, ε_0 і ε_r – діелектричні константи вакууму та матеріалу відповідно. Таким чином, при опроміненні плівок електронами двошарова (Q_- , Q_+) область просторового заряду формується близько до поверхні плівки [175].

У області взаємодії рух заряду відбувається під дією внутрішнього електричного поля. Струми всередині плівки є комбінацією струмів: струму внаслідок потоку первинних електронів: $I_p = (1 - \eta) \cdot I_0$, струму зміщення $I_Q = dQ/dt$ [183], біполярного струму I_{RC} , стимульованого випромінюванням між шарами зарядів Q_- і Q_+ та струму витоку I_L . Потоки розсіяних у зворотному напрямку вторинних електронів створюють струми $I_\eta = I_0 \cdot \eta$ та $I_d = I_0 \cdot d$ відповідно (d – коефіцієнт емісії вторинних електронів) [175].

Під час опромінення електронами відбуваються зміни внутрішнього електричного поля та поверхневого потенціалу плівки [182], [183]. Внутрішнє електричне поле деформує плівку або електростатичним відштовхуванням, що призводить до утворення конусів у формі гаусіанів, або електростатичним стисненням і тоді формуються кратери [174]. Тому формування рельєфу поверхні при заданій енергії електрона падаючого E_0 залежить від зміни загального балансу заряду і, отже, від балансу електричних струмів у плівці.

5.1.2. Халькогенідні плівки $As_{38}S_{36}Se_{26}$

Поверхневі структури висотою приблизно 100 нм були сформовані на плівках $As_{38}S_{36}Se_{26}$ після опромінення електронним променем. Утворені конуси на поверхнях плівок мають гаусові профілі. Приклади рельєфів, які виникають при опроміненні поверхні у вигляді квадратної матриці з відстанню між опроміненими точками 6,6 мкм і 10 мкм, що були отримані з використанням атомно-силової мікроскопії показані

у Таблиці 5.1. Зображення профілів поверхневих наноструктур представлено на Рис. 5.2.

Таблиця 5.1

АСМ зображення поверхневого рельєфу плівок $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ після опромінення електронним пучком [184]*.

Доза опромінення (мКл·см ⁻²)	Відстань між точками 6,6 мкм	Відстань між точками 10 мкм
60		
240		
2400		
12000		

Результати показують, що халькогенідні плівки $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ чутливі до опромінення електронним променем. Залежність висоти рельєфу поверхні від дози опромінення зображена на Рис. 5.3. Як бачимо, для $G < 2400$ мКл·см⁻² висота

поверхневого рельєфу поступово зростає до 120 нм, а для $G > 2400$ мКл·см⁻², висота рельєфу зменшується [184]*.

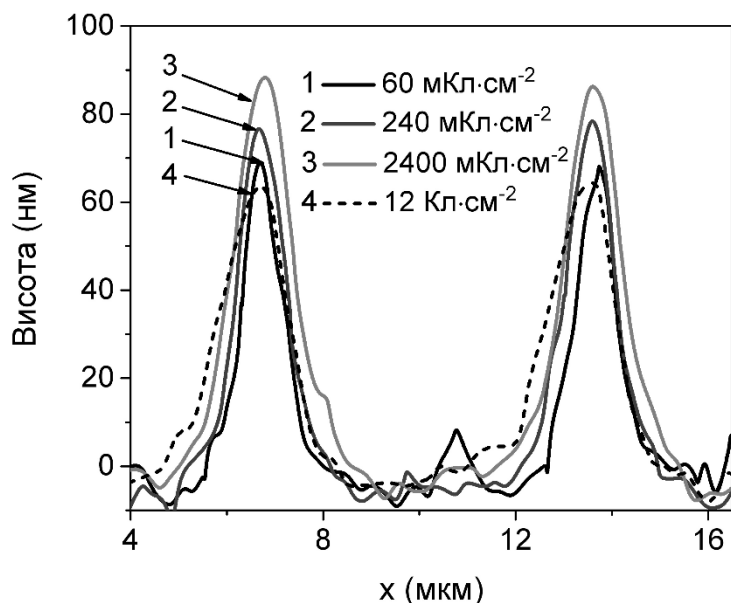


Рис. 5.2 Профілі записаних електронним пучком поверхневих структур на плівках $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$. Відстань між точками опромінення – 6,6 мкм [184]*.

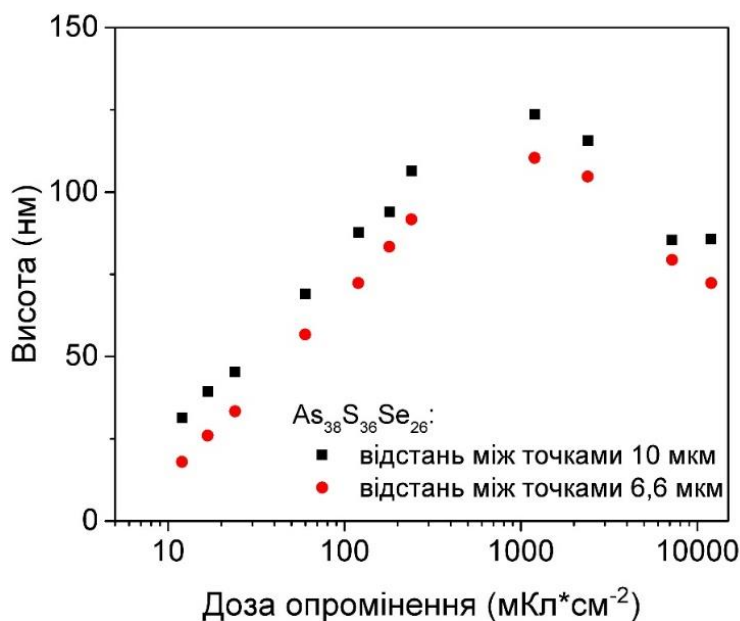


Рис. 5.3 Залежність висоти поверхневого рельєфу від дози опромінення плівок $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ [184]*.

Залежності $h = F(G)$ як в області 12 мКл·см⁻² - 240 мКл·см⁻² (2 мс - 40 мс), так і в області 1200 мКл·см⁻² - 12 Кл·см⁻² (200 мс - 2000 мс) можна добре апроксимувати лінійною залежністю (Рис. 5.4). Для визначення початкової дози формування рельєфу

та інверсійної дози на плівках $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ було знайдено точки перетину прямих апроксимації із віссю абсцис. Отримані такі значення: початкова доза при відстані між точками опромінення $d = 6,6$ мкм дорівнює $G_0 = 6,5$ мКл·см⁻², а інверсійна доза $G_i = 451,6$ Кл·см⁻². При $d = 10$ мкм ці параметри $G_0 = 3,13$ мКл·см⁻² і $G_i = 1751$ Кл·см⁻² [184]*.

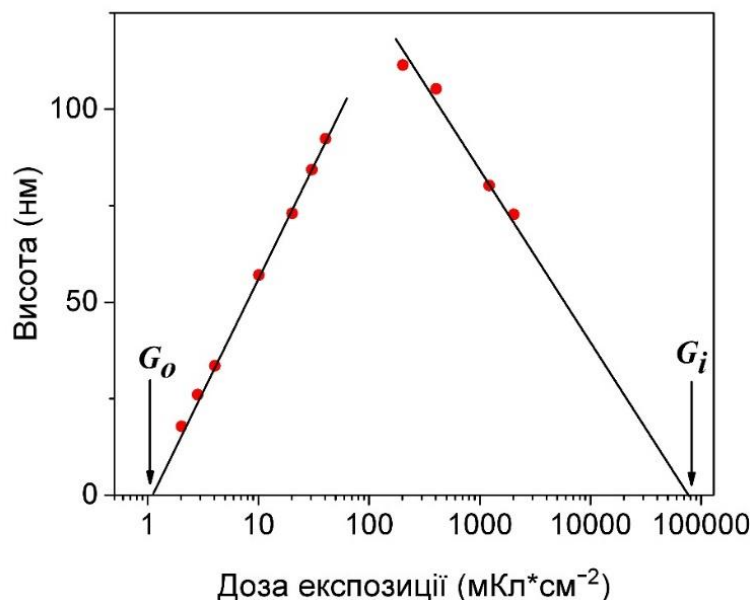


Рис. 5.4 Лінійна апроксимація залежності висоти поверхневого рельєфу на плівках $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ від дози опромінення (для матриці з відстанню між точками опромінення 6,6 мкм) [184]*.

Відповідно до двошарової зарядової моделі [176], процес формування просторової області заряду всередині опроміненої області плівки є нерівноважним. Часи релаксації процесів утворення заряду Q_- і Q_+ визначалися з експоненціально зростаючих (2 мс - 40 мс) та експоненціально спадаючих (200 мс - 2000 мс) ділянок залежності $h = F(t)$, зображених на Рис. 5.5 а, 5.5 б та за допомогою відповідних формул. Процес формування області просторового заряду у досліджуваних халькогенідних плівках у першому та другому діапазонах доз значною мірою відображається при зміні параметрів рельєфу $h_1(t)$ та $h_2(t)$. Залежності $h_1(t)$ і $h_2(t)$ можна описати формулами:

$$h_1(t) = h_{01} - h_{a1} \cdot \exp(-t / \tau_1) \quad (5.3)$$

$$h_2(t) = h_{02} + h_{a2} \cdot \exp(t / \tau_2) \quad (5.4)$$

Видно, що криві апроксимації добре співвідносяться з результатами вимірювань (точками). Часи релаксації, які визначаються в результаті цього наближення, становлять $\tau_1 = 12,82 \pm 2,09$ мс та $\tau_2 = 961,54 \pm 400,46$ мс відповідно. Часи релаксації мають аналогічні значення для матриці опромінених областей з $d = 10$ мкм. Видно, що τ_1 і τ_2 сильно відрізняються один від одного [184]*.

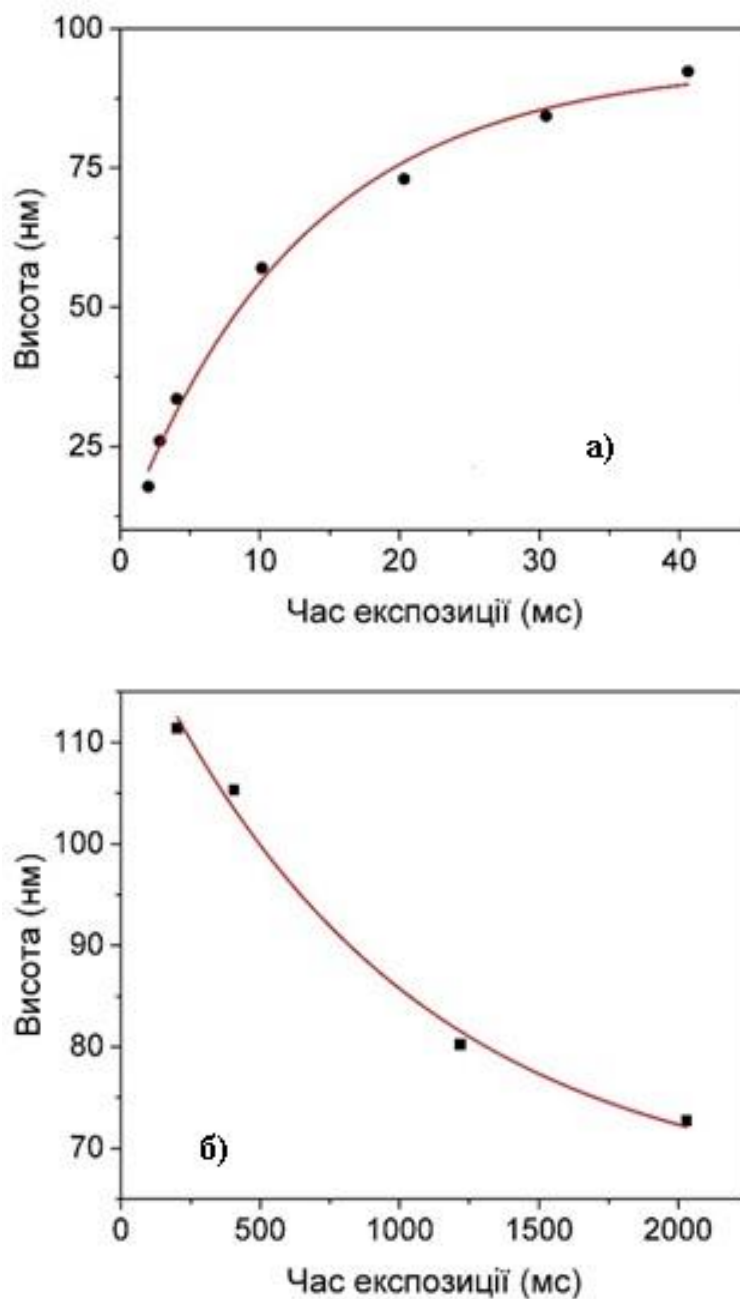


Рис. 5.5 Апроксимація залежності $h = F(t)$ експоненціальною функцією: а – для інтервалу 2 мс - 40 мс; б – для інтервалу 200 мс – 2000 мс [184]*.

Глибину області взаємодії між плівками $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ та пучком електронів було обчислено за формулою:

$$R = 0.0276 \cdot \frac{A \cdot E_0^{\frac{5}{3}}}{\rho \cdot Z^{\frac{8}{9}}} \quad (5.5)$$

де A – середня атомна маса, Z – середній ядерний заряд, ρ – густина опроміненого матеріалу (для розрахунків взята густина початкових стекл, що використовуються для отримання плівок), а E_0 – енергія падаючих електронів. Для визначення чисельного значення R для плівок $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ були використані наступні параметри: $\rho \approx 3,69 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [185], $A = 60,54 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $Z = 27,14$ (A і Z визначалися аналогічно [174]). Для плівок $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ було отримано значення $R \approx 7,0 \text{ мкм}$ [184]*.

5.1.3. Халькогенідні плівки $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$

Сформовані структури висотою приблизно 100 нм були виявлені на плівках $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$ після опромінення електронним променем. Конуси на поверхні плівки мають гаусові профілі. Приклади АСМ-зображень поверхневих рельєфів, які виникають при опроміненні поверхні наведені в Таблиці 5.2, а профілі цих рельєфів показані на Рис. 5.6.

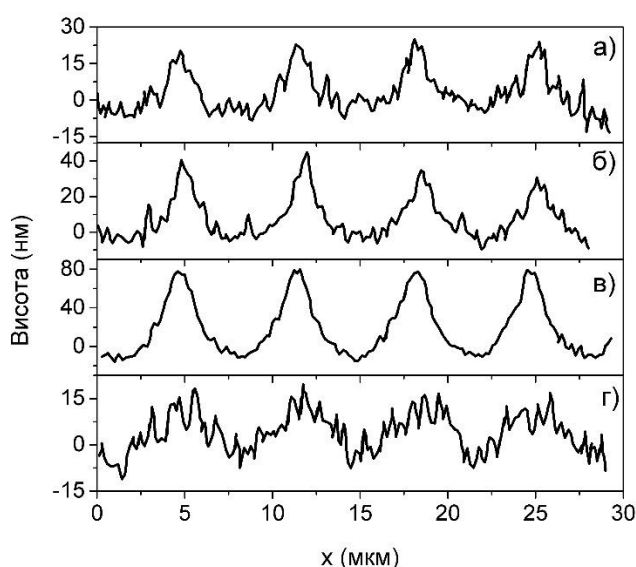
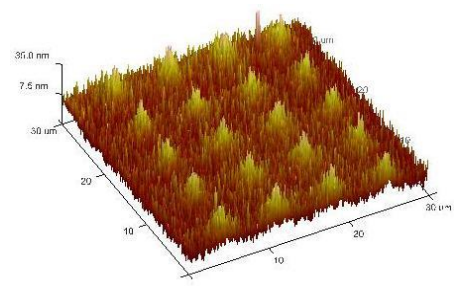
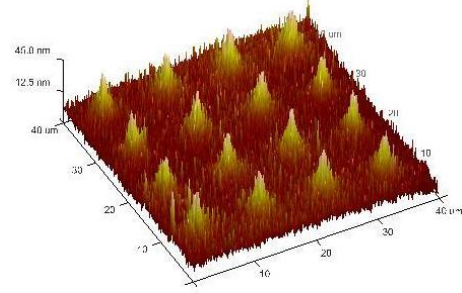
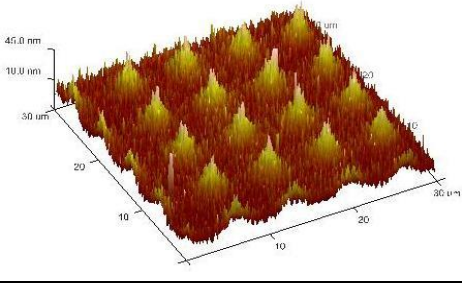
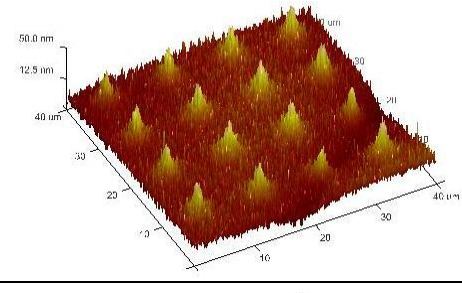
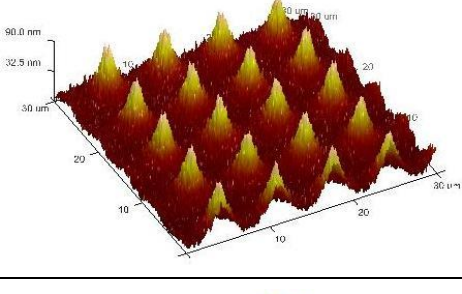
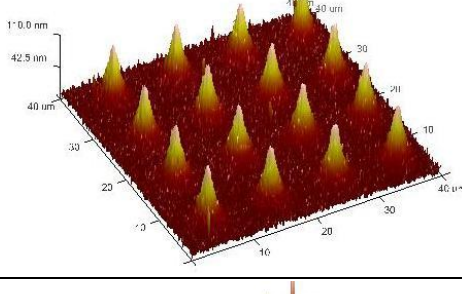
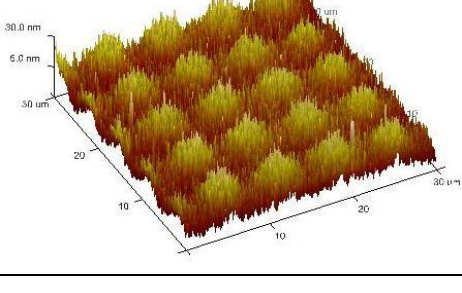
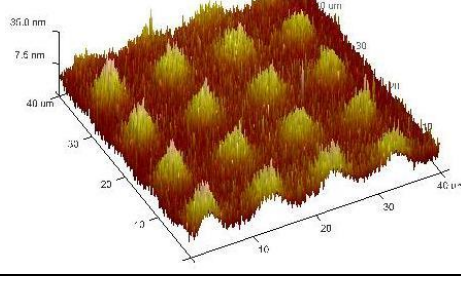


Рис. 5.6 Профілі записаних електронним пучком поверхневих структур на плівках $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$: а – $120 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$; б – $240 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$; в – $2400 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$; г – $12 \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$. Відстань між точками опромінення – $6,6 \text{ мкм}$ [186]*.

Таблиця 5.2

АСМ зображення поверхневого рельєфу плівок $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$ після опромінення електронним пучком [186]*.

Доза опромінення (мКл·см ⁻²)	Відстань між точками 6,6 мкм	Відстань між точками 10 мкм
120		
240		
2400		
12000		

На Рис.5.7 продемонстровано, що для доз опромінення $G < 2400$ мКл·см⁻² висота рельєфу поверхні поступово зростає до 100-125 нм, а для $G > 2400$ мКл·см⁻² — зменшується, що вказує на чутливість до опромінення плівок $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$.

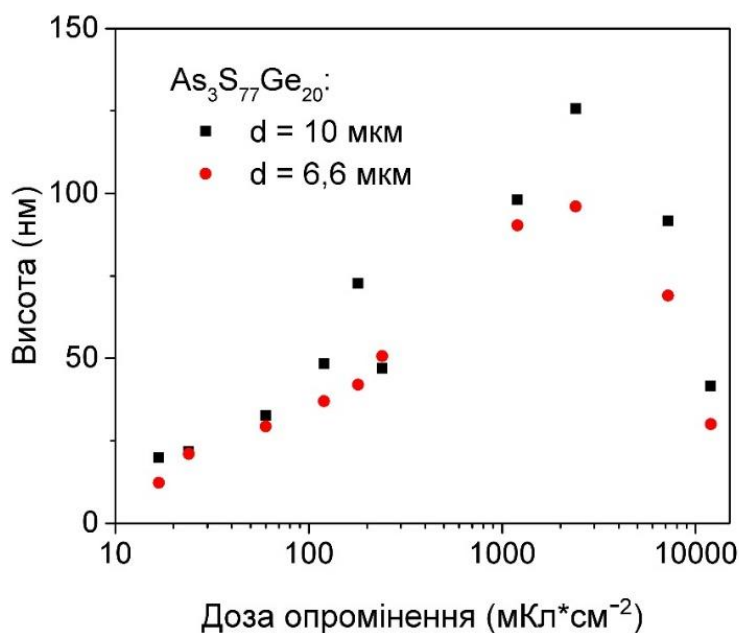


Рис. 5.7 Залежність висоти поверхневого рельєфу від дози опромінення плівок $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$ [186] *.

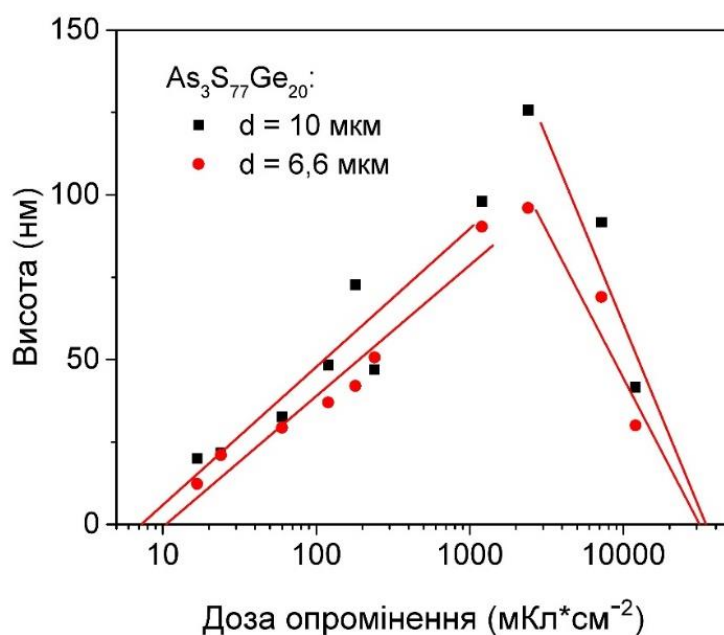


Рис. 5.8 Лінійна апроксимація залежності висоти поверхневого рельєфу на плівках $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$ від дози опромінення (для матриць з відстанню між точками опромінення 6,6 мкм та 10 мкм) [186] *.

З Рис. 5.8 видно, що залежність $h = F(G)$ в області $16 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2} - 1200 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ і в області $2400 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2} - 12 \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$ добре апроксимується лінійною залежністю. Визначено початкову дозу формування рельєфу на цих плівках при відстані між точками опромінення $d = 6,6 \text{ мкм}$: $G_0 = 9,60 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ та інверсійну дозу $G_i = 31,18$

Кл·см⁻². При $d = 10$ мкм ці параметри дорівнюють $G_0 = 6,98$ мКл·см⁻² та $G_i = 36,19$ Кл·см⁻² [186] *.

На Рис. 5.9 показані результати експоненціальної апроксимації залежностей $h = F(G)$ для зростаючого відрізка (16 мКл·см⁻² – 1200 мКл·см⁻²) при $d = 6,6$ мкм і $d = 10$ мкм. Значення часів релаксації, що були отримані дорівнюють: $\tau_1 = 641,35 \pm 110,42$ мс для $d = 6,6$ мкм та $\tau_1 = 458,95 \pm 210,71$ мс для $d = 10$ мкм [186]*.

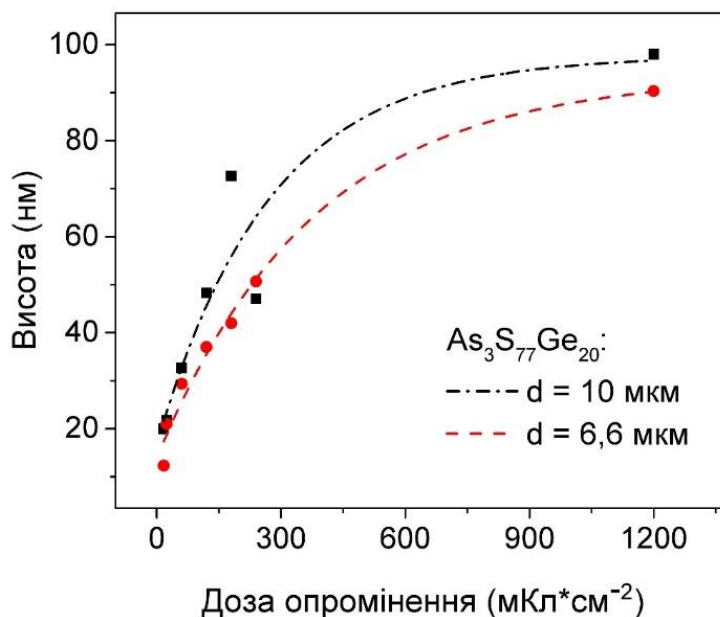


Рис. 5.9 Апроксимація залежності $h = F(G)$ експоненціальною функцією для зростаючого відрізка [186]*.

З отриманих результатів можна зробити висновок, що висота записаних електронним пучком поверхневих структур добре описується експоненціальною залежністю від часу експозиції, що раніше була запропонована дослідниками [174], [175].

Слід також зазначити, що експоненціальна релаксація спостерігалась під час зберігання плівок [76], а експоненціальне зниження концентрації нестехіометричних структурних одиниць під час опромінення халькогенідних плівок світлом спостерігалось у роботі [71].

5.2. Запис голографічних дифракційних решіток з використанням багатошарових нанокompозитів As_2S_3 : Ag/Se

Композитні багатошарові наноструктури на основі халькогенідних стекол останнім часом привертають увагу і активно досліджуються завдяки можливості прямого (без подальшого селективного травлення) оптичного запису поверхневих рельєфів [59], [71], [78], [80], [169], [187]–[191].

Фотостимульовані процеси в шарах аморфного a -Se можуть відігравати важливу роль при утворенні поверхневого рельєфу в таких багатошарових наноструктурах [11], [80], [192]–[194], [195]*. Структура a -Se складається тільки з гомополярних зв'язків -Se-Se, які формують (деформовані) кільця і заплутані (англ. entangled) ланцюжки, співвідношення яких залежить від умов приготування. При експонуванні світлом a -Se відбуваються структурні зміни [11], [13], [80].

Хоча стимульовані зовнішніми факторами структурні перетворення спостерігаються у широкій області хімічного складу халькогенідних стекол, для досліджень були вибрані композитні багатошарові наноструктури As_2S_3 : Ag/Se. Важливі критерії такого вибору вихідних матеріалів ґрунтувалися на зміні фізичних властивостей стекол As_2S_3 при їх модифікації – зниженні температури склування, зміні оптичних, люмінесцентних та магнітних властивостей, а також можливості прямого фотостимульованого формування поверхневого рельєфу. Стекла As_2S_3 -Ag є перспективними для застосування у фотоніці та для оптичного запису і зберігання даних.

5.2.1. Дослідження прямого запису поверхневого рельєфу

Опис схеми виготовлення багатошарового нанокompозиту As_2S_3 : Ag/Se та схему запису голографічних дифракційних ґраток було наведено у Розділі 2.

Дифракційна ефективність у пропусканні була отримана як відношення інтенсивності у першому порядку дифракції до інтенсивності падаючого світла і контролювалася під час запису голографічних ґраток. Залежність ДЕ від часу експозиції показана на Рис. 5.10. [28]*. Як бачимо, залежність ДЕ від експозиції виходить на насичення – це свідчить про те, що записані решітки є стабільними.

Значення дифракційної ефективності ґратки у пропусканні становило 22%. Експериментально отримана величина ДЕ і АСМ дані по глибині модуляції рельєфу решіток h/d (h – глибина рельєфу, d – період решітки) були зіставлені з розрахунковими даними дифракційної ефективності решіток з такою ж просторовою частотою і глибиною модуляції рельєфу і експериментальні значення ДЕ були близькі до розрахункових.

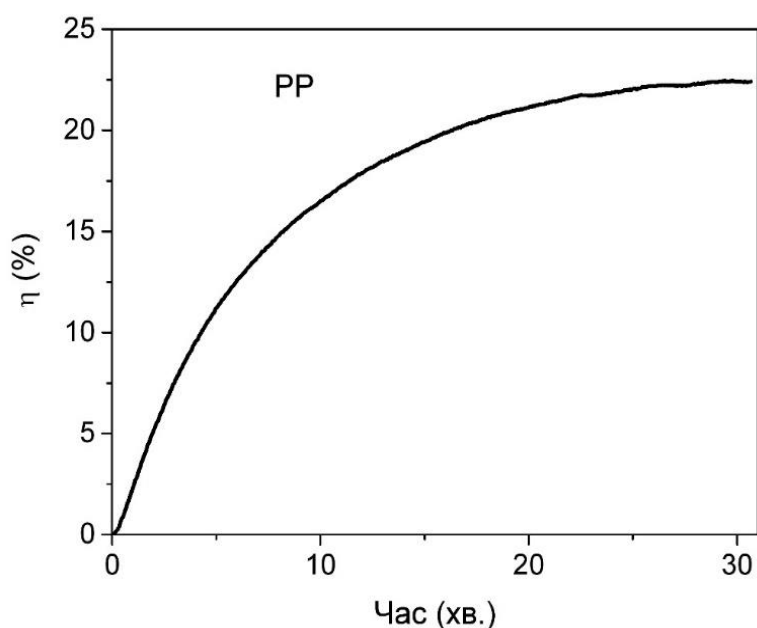


Рис. 5.10 Залежність дифракційної ефективності у режимі пропускання від часу експозиції [28]*.

Отриману ґратку на багатошаровому нанокompозиті $As_2S_3: Ag/Se$ з періодом модуляції ~ 24 нм вивчали за допомогою атомно-силової мікроскопії. На Рис. 5.11 показано зображення АСМ поверхні ґратки записаної на багатошаровій наноструктурі за допомогою імпульсного запису.

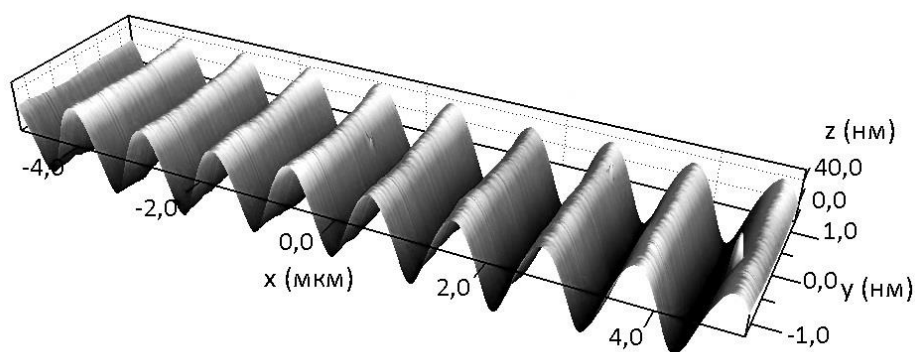


Рис. 5.11 Зображення АСМ записаної ґратки [28]*.

Отриманий профіль рельєфу (Рис. 5.12) високої якості і близький до синусоїдального [28]*.

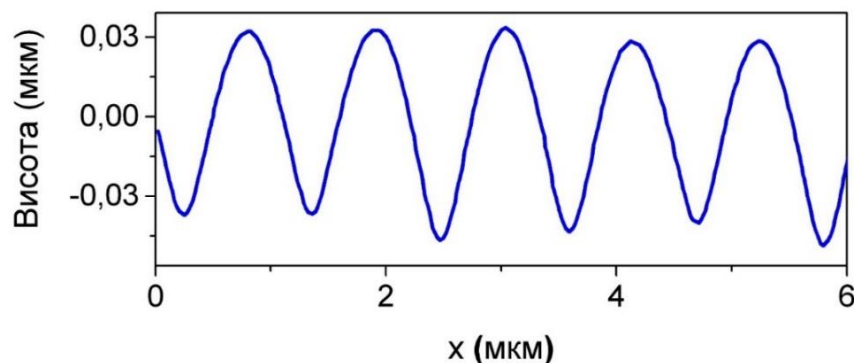


Рис. 5.12 Профіль поверхневого рельєфу голографічних дифракційних ґраток [28]*.

5.2.2. Формування поверхневого рельєфу на багатошарових нанокompозитах

Як показано у роботі *Saliminia* [196] для процесу формування поверхневого рельєфу вплив температури не є суттєвим, оскільки нагрів середовища при таких інтенсивностях опромінення значно менший температури склування [196]. Ключовими механізмами утворення поверхневого рельєфу на багатошарових наноструктурах є прояв процесів взаємної дифузії, релаксації напружень та фотостимульованих процесів [79], [169], [197].

При цьому відбувається масоперенос між шарами нанокompозитів [196], якому сприяють релаксації фотозбуджених носіїв, створюючи додаткові молекулярні одиниці (дефекти тощо) з підвищеною поляризацією. Крім того, значне розм'якшення матриці ХС досягається завдяки розриву зв'язків та релаксації напружень (квазіізотермічні процеси) [196]. Потім відбувається дрейф фотоіндукованих елементів у неоднорідному електричному полі світла, що призводить до утворення рельєфних модуляцій у ХС [169], [196].

Висновки до розділу 5

У цьому розділі було наведено результати електронно-променевого запису 2D поверхневих структур на халькогенідних плівках $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ і $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$ та

результати запису голографічних дифракційних решіток на композитних багат шарових наноструктурах $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}/\text{Se}$:

1. Показано еволюцію висоти утворених поверхневих структур на плівках від дози експозиції.

2. Виявлено, що зміну форми та параметрів отриманого рельєфу поверхні плівок можна пояснити за допомогою зарядової моделі.

3. Було визначено час релаксації, початкові та інверсійні дози та глибину області взаємодії.

4. Було показано, що досліджені халькогенідні плівки $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ та $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$ добре підходять для прямого запису електронним променем та можуть бути використанні для виготовлення оптичних елементів методом локального опромінення електронами.

5. Отримані результати показали, що багат шарові наноструктури $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}/\text{Se}$ перспективні для виготовлення оптичних елементів, застосування в голографії, включаючи цифрову голографію.

6. Фотостимульовані процеси в багат шарових наноструктурах $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}/\text{Se}$ дозволяють реалізовувати прямий запис поверхневого рельєфу голографічних дифракційних решіток з високими значеннями дифракційної ефективності у пропусканні (22%) та профілем рельєфу близьким до синусоїдального.

ВИСНОВКИ

1. На основі рентгенодифракційних даних показано, що досліджені халькогенідні стекла зберігають аморфність. Отримані параметри розрахованих функцій парного розподілу свідчать про те, що зміна концентрації елементів для систем As-S-Sb, As-S-Se, As_2Se_3 : Mn впливає на положення першої та другої координаційних сфер, тоді як для систем As_2S_3 :Ag, As-S-Ge— зміни неістотні.

2. Результати КРС досліджень демонструють наявність у досліджених складах ХС різноманітних нанofаз: пірамідальних одиниць $\text{AsSe}_{3/2}$ (228 см^{-1}), структурних одиниць As_4Se_4 (237 см^{-1}), кілець Se_8 (252 см^{-1}), тетраедральних одиниць $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ із спільним кутом (198 см^{-1}), тетраедральних одиниць $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ із спільною вершиною (213 см^{-1}), пірамідальних одиниць $\text{AsS}_{3/2}$ ($315, 333, 343\text{ см}^{-1}$), зв'язків Ag–S (273 см^{-1}), тетраедрів $\text{Ge}(\text{S}_{1/2})_4$ (343 см^{-1}), пірамідальних одиниць SbS_3 ($292, 314\text{ см}^{-1}$). Для кількісного аналізу було проведено моделювання спектрів КРС, на основі якого зроблено висновок про зміну відносних концентрацій нанofаз в залежності від складу ХС, що вивчались.

3. Результати аналізу змодельованих спектрів КРС узгоджуються з отриманими параметрами ближнього порядку і свідчать про те, що легування і зміна складу ХС, спричиняє зміну відносної концентрації молекулярних фрагментів, що містять зв'язки As-S для сульфідних стекел та зв'язки As-Se для селенідних стекел.

4. Вперше здійснено прямий електронно-променевий запис 2D структур на тонких халькогенідних плівках $\text{As}_{38}\text{S}_{36}\text{Se}_{26}$ і $\text{As}_3\text{S}_{77}\text{Ge}_{20}$. Досліджено отриманий поверхневий рельєф та проаналізовано еволюцію висоти записаних поверхневих рельєфів від дози та часу експозиції та визначено початкову, інверсійну дози і часи релаксації. Показано, що формування поверхневого рельєфу на тонких плівках ХС описується експоненціальною залежністю від часу експозиції та може бути пояснено за допомогою зарядової моделі.

5. Здійснено голографічний запис дифракційних ґраток на виготовлених багатошарових наноструктурах As_2S_3 :Ag/Se та показано, що фотостимульовані процеси в шарах ХС дозволяють реалізовувати прямий запис поверхневого рельєфу з високими значеннями дифракційної ефективності у пропусканні (22%) та профілем рельєфу близьким до синусоїдального.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] О. В. Стронський, Є. Ф. Венгер, П. Ф. Олексенко та О. В. Мельничук, *Халькогенідні склоподібні напівпровідники: властивості та практичні застосування*, НДУ ім. М. Ніжин, 2016.
- [2] Б. Т. Коломиец, *Стеклообразные полупроводники*. Ленинград, 1963.
- [3] H. Rawson, 'Inorganic glass-formed Systems', London-New York, 1967, pp. 257–297.
- [4] З. У. Борисова, *Халькогенидные полупроводниковые стекла*. Ленинград, 1983.
- [5] А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*, Мир. Москва, 1986.
- [6] М. Т. Костышин, Е. В. Михайловская, П. Ф. Романенко и Г. А. Сандул, 'О фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев', *Журн. Науч. и Прикл. Фотографии и Кинематографии*, т. 10, № 6, с. 450–451, 1965.
- [7] М. Т. Костышин, Е. В. Михайловская и П. Ф. Романенко, 'Об эффекте фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев, нанесенных на металлические подложки', *ФТТ*, т. 8, № 2, с. 571–572, 1966.
- [8] Е. Ф. Венгер, А. В. Мельничук и А. В. Стронский., *Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение*. Киев: Академперіодика, 2007.
- [9] K. Tanaka and K. Shimakawa, 'Mechanisms of photoinduced fluidity in chalcogenide glasses: Molecular orbital analyses', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 481, 2017.
- [10] T. Gotoh and K. Tanaka, 'Photoinduced surface deformations in ion-conducting Ag–As–S glasses. I. Isotropic deformations produced by small light spots', *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 9, pp. 4697–4702, 2001, doi: 10.1063/1.1357471.
- [11] J. Hegedus, K. Kohary, and D. G. Pettifor, 'Photoinduced Volume Changes in Amorphous Selenium', *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, 2005.
- [12] M. Frumar, Z. Cernosek, J. Jedelsky, B. Frumarova, and T. Wagner, 'Photoinduced changes of structure and properties of amorphous binary and ternary chalcogenides', *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 177–188, 2001.

- [13] A. Kikineshi, M. Malyovanik, and Y. Messaddeq, 'Photo-induced transformations in chalcogenide nanocomposite layers', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 338–340, pp. 561–564, 2004.
- [14] A. V. Stronski, M. Vlček, A. I. Stetsun, A. Sklenar, and P. E. Shepeliavyi, 'Raman spectra Ag- and Cu-photo-doped $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ films', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 270, pp. 139–136, 2000.
- [15] H. Kawamura, T. Takasuka, T. Minato, T. Hyodo, and T. Okumura, 'Medium range order and optical properties of As_2S_3 glass', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 59 & 60, pp. 863–866, 1983.
- [16] L. Červinka, 'Medium-range ordering in non-crystalline solids', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 98, p. 207, 1987.
- [17] M. Popescu, 'Medium range order in non-crystalline materials', *J. Ovonic Res.*, vol. 1, no. 1, pp. 7–19, 2005.
- [18] T. Kavetsky, O. Shpotyuk, M. Popescu, A. Lorinczi, and F. Sava, 'FSDP-related correlations in chalcogenide glasses', *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 9, no. 10, pp. 3079–3081, 2007.
- [19] A. L. Renninger and B. L. Averbach, 'Atomic radial distribution functions of As-Se glasses', *Phys. Rev. B*, vol. 8, no. 4, pp. 1507–1514, 1973.
- [20] K. N'Dri, V. Coulibaly, D. Houphouet-Boigny, and J. C. Jumas, 'XRD and EDS characterization of some Sb_2S_3 - As_2S_3 - Sb_2Te_3 glasses prepared by rapid quenching method', *J. Ovonic Res.*, vol. 9, no. 4, pp. 113–121, 2013.
- [21] A. Stronski *et al.*, 'Effect of doping by transitional elements on properties of chalcogenide glasses', *Ceram. Int.*, vol. 41, pp. 7543–7548, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.02.077.
- [22] S. H. Messaddeq, O. Boily, S. H. Santagneli, M. El-Amraoui, and Y. Messaddeq, 'As₄S₄ role on the photoinduced birefringence of silver-doped chalcogenide thin films', *Opt. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 1452–1463, 2016, doi: 10.1364/OME.6.001451.
- [23] M. Bauchy and M. Micoulaut, 'Structure of As_2Se_3 and As-Se network glasses: Evidence for coordination defects and homopolar bonding', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 377, pp. 34–38, 2013.

- [24] T. Proffen, S. J. L. Billinge, T. Egami, and D. Louca, ‘Structural analysis of complex materials using the atomic pair distribution function – a practical guide’, *Z Krist.*, vol. 218, pp. 132–143, 2003.
- [25] Н. И. Лихач, ‘Атомная структура стеклообразных сульфида мышьяка и диоксида кремния’, дисс. канд. наук, Воронежский национальный университет, Воронеж, 2006.
- [26] А. А. Лебедев, ‘О полиморфизме и отжиге стекла’, *Труды ГОИ*, 1921, с. 1–20.
- [27] W. H. Zachariasen, ‘The atomic arrangement in glass’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 1, pp. 3841–3851, 1932, doi: 10.1021/ja01349a006.
- [28] A. Stronski *et al.*, ‘Structural properties of Ag–As–S chalcogenide glasses in phase separation region and their application in holographic grating recording’, *Opt. Mater.*, vol. 94, pp. 393–397, 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.06.016.
- [29] M. S. Iovu, S. D. Shutov, A. M. Andriesh, E. I. Kamitsos, C. P. E. Varsamis, and D. Furniss, ‘Spectroscopic studies of bulk As_2S_3 glasses and amorphous films doped with Dy, Sm and Mn’, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 443–454, 2001.
- [30] S. S. Sarsembinov, O. Y. Prikhodko, A. P. Ryaguzov, S. Y. Maksimova, and V. Z. Ushanov, ‘Atomic structure and short- and medium-range order parameters in amorphous chalcogenide films prepared by different methods’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 353, no. 18–21, pp. 2057–2061, 2007.
- [31] A. V. Stronski, M. Vlček, and P. F. Oleksenko, ‘Fourier Raman spectroscopy studies of the $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ glasses’, *Semicond. Phys. Quantum Electr. Optoelectron.*, vol. 4, no. 3, pp. 210–213, 2001.
- [32] A. V. Stronski, M. Vlček, A. I. Stetsun, A. Sklenar, and P. E. Shepeliavyi, ‘Raman spectra of Ag- and Cu- photodoped chalcogenide films’, *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.*, vol. 2, no. 2, pp. 63–68, 1999.
- [33] R. M. Holomb and V. M. Mitsa, ‘Simulation of Raman spectra of $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ glasses by the results of ab initio calculations of As_nS_m clusters vibrations’, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 6, no. 4, pp. 1177–1184, 2004.
- [34] D. G. Georgiev, P. Boolchand, and K. A. Jackson, ‘Intrinsic nanoscale phase separation of bulk As_2S_3 glass’, *Philos. Mag. B*, vol. 83, no. 25, pp. 2941–2953, 2003.

- [35] C. Tsay, E. Mujagi, C. K. Madsen, C. F. Gmachl, and C. B. Arnold, 'Mid-infrared characterization of solution- processed As_2S_3 chalcogenide glass waveguides', *Opt. Express*, vol. 18, no. 15, pp. 15523–15530, 2010.
- [36] A. A. Vaipolin and E. A. Porai-Koshits, 'Structural models of glasses and the structures of crystalline chalcogenides', *Sov. Phys.-Solid State*, vol. 5, p. 797, 1963.
- [37] Ю. Г. Полтавцев, 'Структура полупроводников в некристаллических состояниях', *Успехи Физических Наук*, т. 120, № 4, с. 581–612, 1976.
- [38] M. S. Iovu, E. I. Kamitsos, C. P. E. Varsamis, P. Boolchand, and M. Popescu, 'Raman spectra of $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ and $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ glasses doped with metals', *Chalcogenide Lett.*, vol. 2, no. 4, pp. 21–26, 2005.
- [39] D. Lezal, 'Chalcogenide glasses - survey and progress', *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 23–34, 2003.
- [40] W. S. Rodney, I. H. Malitson, and T. A. King, 'Refractive Index of Arsenic Trisulfide', *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 48, no. 9, p. 633, 1958, doi: 10.1364/josa.48.000633.
- [41] R. Cherif, 'Highly nonlinear As_2Se_3 -based chalcogenide photonic crystal fiber for midinfrared supercontinuum generation', *Opt. Eng.*, vol. 49, no. 9, 2010.
- [42] H. H. Li, 'Refractive index of alkaline earth halides and its wavelength and temperature derivatives', *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 9, no. 1, pp. 161–190, 1980, doi: 10.1063/1.555616.
- [43] L. H. Malitson, 'Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica', *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 55, no. 10, p. 1205, 1965.
- [44] N. S. Yesugade, C. D. Lokhande, and C. H. Bhosale, 'Structural and optical properties of electrodeposited of Bi_2S_3 , Sb_2S_3 and As_2S_3 thin films', *Thin Solid Films*, vol. 263, pp. 145–149, 1995.
- [45] J. B. Ramirez-Malo, E. Marquez, C. Corrales, and P. Villares, 'Optical characterization of As_2S_3 and As_2Se_3 semiconducting glass films of non-uniform thickness from transitions measurements', *Mater. Sci. Eng.*, vol. 25, pp. 53–59, 1994.
- [46] H. Kobayashi, H. Kanbara, M. Koga, and K. Kubodera, 'Third-order nonlinear optical properties of As_2S_3 chalcogenide glass', *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 6, pp. 3683–3687, 1993, doi: 10.1063/1.354511.

- [47] B. A. Weinstein, R. Zallen, and M. L. Slade, 'The effect of pressure on optical properties of As_2S_3 glass', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 36, pp. 1255–1259, 1980.
- [48] H. L. Althaus, G. Weiser, and S. Nagel, 'Optical spectra and band structure of As_2Se_3 ', *Phys. Status Solidi B*, vol. 87, no. 117, pp. 117–128, 1978.
- [49] M. Onomichi, T. Arai, and K. Kudo, 'Optical properties of amorphous compounds As_2S_3 and As_2Se_3 in the infrared region', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 6, pp. 362–369, 1971.
- [50] P. C. Taylor, S. G. Bishop, and D. L. Mitchell, 'Far infrared and microwave optical properties of vitreous As_2Se_3 ', *Solid State Commun.*, vol. 8, pp. 1783–1787, 1970.
- [51] Y. Ohmachi and N. Uchida, 'Vitreous As_2Se_3 ; Investigation of AcoustoOptical Properties and Application to Infrared Modulator', *J. Appl. Phys.*, vol. 1709, pp. 3–7, 1972, doi: 10.1063/1.1661384.
- [52] D. J. Treacy, U. Strom, P. B. Klein, P. C. Taylor, and T. P. Martin, 'Photostructural effects in glassy As_2Se_3 and As_2S_3 ', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 36, pp. 1035–1039, 1980.
- [53] K. Tanaka, 'Photo-induced dynamical changes in amorphous As_2S_3 films', *Solid State Commun.*, vol. 34, pp. 201–204, 1980.
- [54] K. Tanaka, 'Evidence for reversible photostructural change in local order of amorphous As_2S_3 film', *Solid State Commun.*, vol. 15, pp. 1521–1524, 1974.
- [55] J. P. Neufville, S. C. Moss, and S. R. Ovshinsky, 'Photostructural transformations in amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 films', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 13, pp. 191–223, 1973.
- [56] M. Frumar, A. P. Firth, and A. E. Owen, 'Reversible photodarkening and structural changes in As_2S_3 thin films', *Philos. Mag. B*, vol. 50, no. 4, pp. 463–475, 1984.
- [57] K. Tanaka, 'Photoexpansion in As_2S_3 glass', *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 9, pp. 5163–5167, 1998.
- [58] A. Zakery and S. R. Elliott, *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [59] A. V Stronski, M. Vlček, A. Sklenar, P. E. Shepeljavi, and S. A. Kostyukevich, 'Application of $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ layers for high-efficiency grating production', *J. Non-*

- Cryst. Solids*, vol. 266–269, pp. 973–978, 2000, doi: 10.1016/S0022-3093(00)00032-6.
- [60] S. K. Sundaram *et al.*, ‘Chalcogenide glasses and structures for quantum sensing’, *Quantum Sens. Nanophotonic Devices*, vol. 5359, pp. 234–245, 2004.
- [61] M. Reinfelde, J. Teteris, and I. Kuzmina, ‘Amorphous As-S-Se films for holographic recording’, in *SPIE: Advanced Optical Devices, Technologies, and Medical Applications*, 2003, pp. 125–132.
- [62] M. Popescu, ‘Disordered chalcogenide optoelectronic materials: phenomena and applications’, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 7, no. 4, pp. 2189–2210, 2005.
- [63] D. Lezal, J. Pedlikova, J. Zavadil, ‘Chalcogenide glasses for optical and photonics applications’, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. 133–137, 2004.
- [64] D. Ielminia, ‘Analytical model for subthreshold conduction and threshold switching in chalcogenide-based memory devices’, *J. Appl. Phys.*, vol. 102, 2007, doi: <https://doi.org/10.1063/1.2773688>.
- [65] A. Pirovano, A. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pellizzer, and R. Bez, ‘Electronic switching in phase-change memories’, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 51, no. 3, pp. 452–459, 2004.
- [66] A. V Kolobov and J. Tominaga, ‘Chalcogenide glasses as prospective materials for optical memories and optical data storage’, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 14, pp. 677–680, 2003, doi: <https://doi.org/10.1023/A:1026166701612>.
- [67] V. K. Malinovsky and N. V Surovtsev, ‘Optical memory in chalcogenide glasses’, *Chalcogenide Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 79–84, 2012.
- [68] T. Kohoutek *et al.*, ‘Effect of cluster size of chalcogenide glass nanocolloidal solutions on the surface morphology of spin-coated amorphous films’, *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 063511, 2008.
- [69] M. V. Kovalenko, R. D. Schaller, D. Jarzab, M. A. Loi, and D. V. Talapin, ‘Inorganically Functionalized PbS–CdS Colloidal Nanocrystals: Integration into Amorphous Chalcogenide Glass and Luminescent Properties’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 2457–2460, 2012.

- [70] I. Indutnyi, A. Stronski, and S. Kostioukevitch, 'Holographic optical element fabrication using chalcogenide layers', *Opt. Eng.*, vol. 34, no. 4, pp. 1030–1038, 1995.
- [71] A. V. Stronski and M. Vlček, 'Imaging properties of $\text{As}_{40}\text{S}_{40}\text{Se}_{20}$ layers', *Opto-Electron. Rev.*, vol. 8, no. 3, pp. 263–267, 2000.
- [72] A. V. Stronski, M. Vlček, S. A. Kostyukevych, V. M. Tomchuk, and E. V. Kostyukevych, 'Study of non-reversible photostructural transformations in $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ layers applied for fabrication of holographic protective elements', *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.*, vol. 5, no. 3, pp. 284–287, 2002.
- [73] T. Wagner, S. O. Kasap, M. Vlček, A. Sklenář, and S. A., 'The structure of $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$ glasses studied by temperature-modulated differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 227 & 230, p. 752, 1998.
- [74] J. M. Gonzalez-Leal, Mir. Vlček, R. Prieto-Alcon, A. Stronski, T. Wagner, and E. Marquez, 'Thermal relaxation of the structural and optical properties of amorphous $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ films', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 326 & 327, pp. 146–153, 2003, doi: 10.1016/S0022-3093(03)00394-6.
- [75] N. Mateleshko, V. Mitsa, M. Veres, M. Koos, and A. Stronski, 'Investigation of nanophase separation in IR optical glasses $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ using resonant Raman scattering', *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.*, vol. 7, no. 2, pp. 171–174, 2004.
- [76] M. V. Sopinsky, P. E. Shepeliavyi, A. V. Stronski, and E. F. Venger, 'Ellipsometry and AFM study of post-deposition transformation in vacuum-evaporated As-S-Se films', *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 7, no. 5, pp. 2255–2266, 2005.
- [77] A. Kikineshi, 'Light-stimulated structural transformations and optical recording in amorphous nano-layered structures', *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 377–382, 2001.
- [78] E. Achimova *et al.*, 'Direct surface relief formation on As_2S_3 -Se nanomultilayers in dependence on polarization states of recording beams', *Opt. Mater.*, vol. 47, pp. 566–572, 2015.
- [79] K. Tanaka, 'Photoinduced deformations in chalcogenide glasses', in *Amorphous Chalcogenides: Advances and Applications*, Taylor&Fr., FL, USA, 2013, pp. 59 – 95.

- [80] A. Stronski *et al.*, ‘Surface relief formation in $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ –Se nanomultilayers’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 409, pp. 43–48, 2015.
- [81] A. Stronski *et al.*, ‘Holographic and e-beam image recording in $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ –Se nanomultilayer structures’, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 39, pp. 1–7, 2016.
- [82] A. Andriesh, S. Sergheev, G. Triduh, and A. Meshalkin, ‘Diffraction optical structures on the basis of chalcogenide glasses and polymers’, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 9, no. 10, pp. 3007–3012, 2007.
- [83] Е. А. Акимова, А. В. Стронский, А. П. Паюк и А. Мешалкин, ‘Запись голограммных дифракционных решеток с использованием карбазолсодержащих тонких полимерных пленок’, *Оптоэлектрон. и Полупров. Техн.*, т. 49, с. 31–35, 2014.
- [84] M. Ā. Krbal, T. Wagner, T. Kohoutek, P. Nemec, J. Orava, and M. Frumar, ‘The comparison of $\text{Ag–As}_{33}\text{S}_{67}$ films prepared by thermal evaporation (TE), spin-coating (SC) and a pulsed laser deposition (PLD)’, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, pp. 953–957, 2007.
- [85] J. Hu *et al.*, ‘Si-CMOS-compatible lift-off fabrication of low-loss planar chalcogenide waveguides’, *Opt. Express*, vol. 15, no. 19, pp. 11798–11807, 2007.
- [86] V. I. Mikla and V. V. Mikla, ‘Effect of thermal evaporation conditions on structural changes in amorphous $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ films’, *Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 1, no. 6, pp. 272–276, 2007.
- [87] V. Nazabal, F. Charpentier, J. Adam, J. Charrier, and A. More, ‘Sputtering and Pulsed Laser Deposition for Near- and Mid-Infrared Applications: A Comparative Study of $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ and $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ Amorphous Thin Films’, *Int. J. Applied Ceram. Technol.*, vol. 8, no. 5, 2011.
- [88] M. Erazú, J. Rocca, B. Arcondo, A. Pradel, M. Fontana, and A. Ure, ‘Raman spectroscopy of chalcogenide thin films prepared by PLD’, *J. Alloys Compd.*, vol. 495, pp. 642–645, 2010.
- [89] J. D. Musgraves, N. Carlie, J. Hu, L. Petit, A. Agarwal, and L. C. Kimerling, ‘Comparison of the optical , thermal and structural properties of Ge–Sb–S thin films

- deposited using thermal evaporation and pulsed laser deposition techniques’, *Acta Mater.*, vol. 59, pp. 5032–5039, 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.04.060.
- [90] G. C. Chern and I. Lauks, ‘Spin-coated amorphous chalcogenide films’, *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 6979, 1982.
- [91] K. Kase, G. C. Chern, and I. Lauks, ‘Dry etching of gratings on spin-coated As_2S_3 films’, *Thin Solid Films*, vol. 116, pp. 53–54, 1984.
- [92] S. Song, N. Carlie, J. Boudies, L. Petit, K. Richardson, and C. B. Arnold, ‘Spin-coating of $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ chalcogenide glass thin films’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 355, no. 45–47, pp. 2272–2278, 2009.
- [93] Л. О. Ревуцька, З. Л. Денисова та О. В. Стронський, ‘Нанесення плівок халькогенідних стекол з розчину: виготовлення, властивості, застосування (огляд)’, *Оптоелектрон. и Полупров. Техн.*, т. 53, с. 124–139, 2018.
- [94] T. Halenkovič, ‘Chalcogenide thin films’, PhD thesis, University of Pardubice, Pardubice, 2019.
- [95] A. V. Stronski *et al.*, ‘Direct magnetic relief recording using $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$: Mn-Se nanocomposite multilayer structures’, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12:286, 2017.
- [96] A. Stronski *et al.*, ‘Optical and electron-beam recording of surface relief’s using $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ –Se nanomultilayers as registering media’, *J. Nano Res.*, vol. 39, pp. 96–104, 2016.
- [97] A. Compton, ‘A Quantum Theory of the Scattering of X-Rays by Light Elements’, *Phys. Rev.*, vol. 21, no. 5, pp. 483–502, 1923.
- [98] W. H. Bragg and W. L. Bragg, ‘The Reflection of X-rays by Crystals’, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 88, no. 605, pp. 428–438, 1913, doi: 10.1098/rspa.1913.0040.
- [99] C. Suryanarayana and M. Norton, *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*, Springer S. New York, 1998.
- [100] ‘Thermo Scientific ARL X'TRA. Powder X-ray diffraction system’, 2020. <https://analyteguru.com/resources/arl-xtra-xrd-2/> (accessed Apr. 14, 2020).

- [101] М. В. Лесовой, ‘Моделирование атомной структуры тонких аморфных конденсатов фосфидов цинка и кадмия’, дисс. канд. наук, Воронежский государственный университет, Воронеж, 2000.
- [102] Э. М. Мороз, ‘Рентгенографическая Структурная Диагностика Наноматериалов’, *Успехи Химии*, т. 80, №. 4, с. 315–334, 2011.
- [103] P. F. Peterson, E. S. Božin, T. Proffen, and S. J. L. Billinge, ‘Improved measures of quality for the atomic pair distribution function’, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 36, no. 1, pp. 53–64, 2003, doi: 10.1107/s0021889802018708.
- [104] X. Qiu, E. S. Božin, P. Juhas, T. Proffen, and S. J. L. Billinge, ‘Reciprocal-space instrumental effects on the real-space neutron atomic pair distribution function’, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 37, no. 1, pp. 110–116, 2004, doi: 10.1107/s0021889803026670.
- [105] V. Petkov and R. Danev, ‘IFO: a Program for Image-Reconstruction-Type Calculation of Atomic Distribution Functions for Disordered Materials’, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 31, no. 4, pp. 609–619, 1998, doi: 10.1107/s0021889898002313.
- [106] B. H. Toby and T. Egami, ‘Accuracy of pair distribution function analysis applied to crystalline and non-crystalline materials’, *Act. Crystallogr. A*, vol. 48, no. 3, pp. 336–346, 1992, doi: 10.1107/s0108767391011327.
- [107] V. Petkov, ‘RAD, a program for analysis of X-ray diffraction data from amorphous materials for personal computers’, *J. Appl. Cryst.*, vol. 22, pp. 387–389, 1989, doi: 10.1107/S0021889889002104.
- [108] D. J. Gardiner and P. R. Graves, *Practical Raman Spectroscopy*. Springer, 1989.
- [109] K. Shportko, R. Ruekamp, and H. Klym, ‘CoRa: An Innovative Software for Raman Spectroscopy’, *J. NANO- Electron. Phys.*, vol. 7, no. 3, pp. 1–4, 2015.
- [110] R. Schmit, ‘Scanning Electron Microscope’, *CIRP Encyclopedia of Production Engineering*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, pp. 1085–1089.
- [111] ‘TESCAN VEGA Brochure’.
<https://tescan.ru/upload/iblock/d87/d87d1897a993e5ebde9d8a8eac3f1448.pdf>
 (accessed Mar. 22, 2020).

- [112]J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York: Springer US, 2003.
- [113]G. K. Binnig, ‘Atomic force microscope and method for imaging surfaces with atomic resolution’, US4724318A, 1986.
- [114]G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, ‘Atomic Force Microscope’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [115]B. Cappella and G. Dietler, ‘Force-distance curves by atomic force microscopy’, *Surf. Sci. Rep.*, vol. 34, no. 9, pp. 1–104, 1999.
- [116]‘Dimension Icon’. <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes/dimension-icon/overview.html> (accessed Mar. 20, 2020).
- [117]‘NanoScope Analysis v1.40r1 - The Nanoscale World’. <http://nanoscaleworld.bruker-axs.com/nanoscaleworld/media/p/775.aspx> (accessed Mar. 20, 2020).
- [118]I. Kaban *et al.*, ‘Atomic structure of As₂S₃–Ag chalcogenide glasses’, *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 395801, pp. 1–8, 2009.
- [119]I. Kaban *et al.*, ‘Structural study of AsS₂–Ag glasses over a wide concentration range’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, pp. 3430–3434, 2011.
- [120]J. Akola *et al.*, ‘Structure, electronic, and vibrational properties of amorphous AsS₂ and AgAsS₂: Experimentally constrained density functionl study’, *Phys. Rev. B*, vol. 064202, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.89.064202.
- [121]L. Cervinka and A. Hruby, ‘Structure of amorphous and glassy Sb₂S₃ and its connection with the structure of As₂X₃ arsenic-chalcogenide glasses’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 48, pp. 231–264, 1982.
- [122]F. Sava, ‘Structure and properties of chalcogenide glasses in the system (As₂S₃)_{1-x}(Sb₂S₃)_x’, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 425–432, 2001.
- [123]Y. Kawamoto and S. Tsuchihashi, ‘The properties and structure of glasses in system As₂S₃–Sb₂S₃’, *Ceramic Soc. Jpn.*, vol. 77, no. 10, pp. 328–335, 1969.
- [124]L. O. Revutska *et al.*, ‘Structural properties of As–Se–S and As–S–Sb chalcogenide glasses’, in *Conference: «Nanotechnology and nanomaterials» NANO*, Kyiv, Ukraine, 2018, p. 430.

- [125]A. Stronski, L. Revutska, K. Shportko, O. Gudymenko, J. Baran, and M. Trzebiatowska, ‘The influence of composition on short-range order of amorphous As_2S_3 - Sb_2S_3 chalcogenide alloys: a XRD and Raman study’, *Functional Materials*, vol. 27, no. 2, pp. 315–321, 2020, doi: 10.15407/fm27.02.315.
- [126]S. Soyer-Uzun, S. Sen, and B. G. Aitken, ‘Network vs Molecular Structural Characteristics of Ge-Doped Arsenic Sulfide Glasses: A Combined Neutron / X-ray Diffraction, Extended X-ray Absorption Fine Structure, and Raman Spectroscopic Study’, *J. Phys. Chem. C*, no. 113, pp. 6231–6242, 2009.
- [127]L. O. Revutska *et al.*, ‘XRD and Raman studies of structural peculiarities of chalcogenide glasses’, in *Conference: «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2019)*, Lviv, Ukraine, 2019, p. 120.
- [128]M. Fábíán, E. Sváb, V. Pamukchieva, A. Szekeres, S. Vogel, and U. Ruett, ‘Study of As_2Se_3 and $\text{As}_2\text{Se}_2\text{Te}$ glass structure by neutron- and X-ray diffraction methods’, *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 253, p. 012053, 2010.
- [129]M. Iovu, S. Shutov, M. Popescu, D. Furniss, L. Kukkonen, and A. B. Seddon, ‘Structure and properties of As_2S_3 and As_2Se_3 glasses modified with Dy, Sm and Mn.’, *J. Optoelectr. Adv. Mater.*, vol. 1, no. 2, pp. 15–24, 1999.
- [130]W. Li, S. Seal, C. Rivero, C. Lopez, and K. Richardson, ‘Role of S/Se ratio in chemical bonding of As–S–Se glasses investigated by Raman, x- ray photoelectron, and extended x-ray absorption fine structure spectroscopies’, *J. Appl. Phys.*, vol. 98, 2005, doi: 10.1063/1.2009815.
- [131]X. Han, H. Tao, L. Gong, J. Han, and S. Gu, ‘Structure of chalcogenide glasses in As-S-Se system investigated by Raman spectroscopy and first principle calculation’, *Chalcogenide Lett.*, vol. 11, no. 4, pp. 181–187, 2014.
- [132]K. V Klementev, ‘VIPER for Windows (Visual Processing in EXAFS Researchers) webpage freeware’. www.desy.de/klmn/viper.html.
- [133]A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, ‘Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure’, *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 12, pp. 7565–7576, 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.7565.

- [134] A. Stronski *et al.*, ‘Stoichiometric deviations in bond distances in the mixed As_2S_3 - As_2Se_3 system: Raman spectroscopy and EXAFS studies’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 521, p. 119533, 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119533.
- [135] T. Cardinal, K. A. Richardson, H. Shim, A. Schulte, and R. Beatty, ‘Non-linear optical properties of chalcogenide glasses in the system As-S-Se’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 256 & 257, pp. 353–360, 1999.
- [136] K. Ogusu, S. Maeda, M. Kitao, H. Li, and M. Minakata, ‘Optical and structural properties of Ag(Cu)- As_2Se_3 chalcogenide films prepared by a photodoping’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 347, no. 1–3, pp. 159–165, 2004.
- [137] A. V. Stronski, M. Vlček, A. I. Stetsun, A. Sklenar, and P. E. Shepeliavyi, ‘Raman spectra of Ag- and Cu-photo-doped $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ films’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 270, pp. 129–136, 2000.
- [138] F. Kyriazis, A. Chrissanthopoulos, V. Dracopoulos, M. Krbal, T. Wagner, and M. Frumar, ‘Effect of silver doping on the structure and phase separation of sulfur-rich As-S glasses: Raman and SEM studies’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 355, no. 37–42, pp. 2010–2014, 2009, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.070.
- [139] Л. Ревуцька, О. Паюк, О. Стронський, О. Гудименко, А. Губанова, і Ц. Криськов, ‘Дослідження структурних властивостей халькогенідних стекол As_2S_3 легованих сріблом’, *Оптоелектрон. и Полупров. Техн.*, № 51, с. 123–127, 2016.
- [140] L. Revutska, M. Popovych, K. Shportko, A. Stronski, O. Gudymenko, and A. Gubanova, ‘Structural properties of Ag-As-S chalcogenide glasses’, in *Conference: IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties*, Zatoka Ukraine, 2018, doi: 10.1109/NAP.2018.8915246.
- [141] M. Frumar and T. Wagner, ‘Ag doped chalcogenide glasses and their applications’, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 7, pp. 117–126, 2003.
- [142] T. Wagner, ‘Photo- and thermally-induced diffusion and dissolution of Ag in chalcogenide glasses thin films’, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 717–727, 2002.
- [143] L. Revutska, K. Shportko, A. Stronski, and J. Baran, ‘Raman Spectroscopy Studies of Ge-As-S Chalcogenide Glasses’, in *Conference: 2017 IEEE 7th International*

conference on nanomaterials: applications & properties, Zatoka, Ukraine, 2017, doi: 10.1109/NAP.2017.8190387.

- [144] T. Wagner *et al.*, ‘The tailoring of the composition of Ag–As–S amorphous films using photo-induced solid state reaction between Ag and $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ films’, *Solid State Ion.*, vol. 141–142, pp. 387–395, 2001, doi: 10.1016/S0167-2738(01)00801-3.
- [145] M. Kato, S. Onari, and T. Arai, ‘Far infrared and Raman Spectra in $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ glasses’, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 22, no. 9, pp. 1382–1387, 1983.
- [146] O. Kondrat, N. Popovich, R. Holomb, V. Mitsa, and O. Petrachenkov, ‘Ab initio calculations and the effect of atomic substitution in the Raman spectra of $\text{As}(\text{Sb}, \text{Bi})_2\text{S}_3$ films’, *Phys. Status Solidi C*, vol. 7, no. 3–4, pp. 893–896, 2010, doi: 10.1002/pssc.200982831.
- [147] C. Lin *et al.*, ‘Network structure in GeS_2 – Sb_2S_3 chalcogenide glasses: Raman spectroscopy and phase transformation study’, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 5862–5867, 2012, doi: 10.1021/jp208614j.
- [148] N. Mateleshko, V. Mitsa, M. Veres, and M. Koos, ‘Investigation of nanophase separation in glassy $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ using raman scattering and ab initio calculations’, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 139–144, 2005.
- [149] R. I. Alekberov, S. I. Mekhtiyeva, G. A. Isayeva, and A. I. Isayev, ‘Raman Scattering in As–Se–S and As–Se–Te Chalcogenide Vitreous Semiconductors’, *Semiconductors*, vol. 48, no. 6, pp. 823–826, 2014, doi: 10.1134/S1063782614060037.
- [150] J. Holubova, Z. Cernosek, and E. Cernoskova, ‘Thermal properties and structure of $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_4\text{S}_4)_x$ glassy system’, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 116, pp. 699–702, 2014, doi: 10.1007/s10973-014-3761-z.
- [151] R. Naik, R. Ganesan, and K. S. Sangunni, ‘Compositional dependence on the optical properties of amorphous $\text{As}_{2-x}\text{S}_{3-x}\text{Sb}_x$ thin films’, *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 19, pp. 5437–5441, 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2010.04.009.
- [152] O. P. Paiuk *et al.*, ‘Structural properties of chalcogenide glasses As_2Se_3 doped with manganese.’, *Semicond. Phys. Quantum Electr Optoelectron*, vol. 19, no. 2, pp. 205–207, 2016.

- [153] N. Mateleshko, V. Mitsa, and M. Veres, ‘Investigation of nanophase separation in IR optical glasses $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ using resonant Raman scattering’, *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.*, vol. 7, no. 2, pp. 171–174, 2004.
- [154] C. Zha, R. Wang, A. Smith, A. Prasad, and R. A. Jarvis, ‘Optical properties and structural correlations of GeAsSe chalcogenide glasses’, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, vol. 18, pp. 389–392, 2007, doi: 10.1007/s10854-007-9235-3.
- [155] S. Xu, R. Wang, Z. Yang, L. Wang, and B. Luther-Davies, ‘Evidence of homopolar bonds in chemically stoichiometric $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{1-x-y}$ glasses’, *Appl. Phys. Express*, vol. 8, no. 015504, pp. 1–4, 2015.
- [156] A. V. Stronski, M. Vlček, I. D. Tolmachov, and H. Pribylova, ‘Optical characterization of As-Ge-S thin films’, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 1581–1585, 2009.
- [157] S. Mamedov, D. G. Georgiev, T. Qu, and P. Boolchand, ‘Evidence for nanoscale phase separation of stressed – rigid glasses’, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, pp. 2397–2411, 2003.
- [158] H. Takebe, H. Maeda, and K. Morinaga, ‘Compositional variation in the structure of Ge-S glasses’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 291, pp. 14–24, 2001.
- [159] I. P. Kotsalas and C. Raptis, ‘Structural Raman Studies of $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ Chalcogenide Glasses’, *J. Adv. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 675–684, 2001.
- [160] Y. C. Boulmetis, A. Perakis, C. Raptis, D. Arsova, and E. Vateva, ‘Composition and temperature dependence of the low-frequency Raman scattering in Ge–As–S glasses’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 347, pp. 187–196, 2004, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.032.
- [161] K. Shportko *et al.*, ‘Compositional dependencies in the vibrational properties of amorphous Ge-As-Se and Ge-Sb-Te chalcogenide alloys studied by Raman spectroscopy’, *Opt. Mater.*, vol. 73, pp. 489–496, 2017, doi: 10.1016/j.optmat.2017.08.042.
- [162] P. Nemec, B., Frumarova, M., Frumar, ‘Structure and properties of the pure and Pr^{3+} -doped $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Se}_{70}$ and $\text{Ge}_{30}\text{Ga}_5\text{Se}_{65}$ glasses’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 270, pp. 137–146, 2000.

- [163] P. Nagels, R. Callaerts, and R. Mertens, 'Plasma-enhanced chemical vapour deposition and structural characterization of amorphous chalcogenide films', *J. Phys. Iv*, vol. 9, no. P8, pp. 717–724, 1999.
- [164] J. Orava *et al.*, 'Optical and structural properties of Ge-Se bulk glasses and Ag-Ge-Se thin films', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 355, no. 37–42, pp. 1951–1954, 2009.
- [165] M. Liska, M. Chromcikova, Y. Holubova, and Z. Cernosek, 'Thermodynamic model and structure of As_2S_3 - As_2Se_3 glasses based on the MCR analysis of Raman spectra', *Ceramics*, vol. 58, no. 2, pp. 95–98, 2014.
- [166] M. Vlček, A. V Stronski, A. Sklenar, T. Wagner, and S. O. Kasap, 'Structure and imaging properties of $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ glasses', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 266–269, pp. 964–968, 2000.
- [167] C. Zha, A. Smith, A. Prasad, R. Wang, S. Madden, and B. Luther-Davies, 'Properties and structure of Ag-doped As_2Se_3 glasses', *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 49–57, 2007.
- [168] R. P. Wang, *Amorphous Chalcogenides*, Jenny Stan. New York, 2013.
- [169] О. Паюк, 'Вплив модифікування на структурні та фізичні властивості трисульфіду миш'яку', дис. канд. наук, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, 2018.
- [170] Y. Kurioz, M. Klebanov, V. Lyubin, N. Eisenberg, M. Manevich, and Y. Reznikov, 'Photoalignment of Liquid Crystals on Chalcogenide Glassy Films', *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 489, 2008.
- [171] K. Tanaka, 'Nanostructured chalcogenide glasses', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 326–327, pp. 21–28, 2003.
- [172] J. Teteris, 'Amorphous As–S–Se semiconductor resists for holography and lithography', *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 299–302, pp. 978–982, 2002.
- [173] M. Reinfelde, R. Grants, and J. Teteris, 'Photoinduced mass transport in amorphous As-S-Se films', *Phys. Status Solidi C*, vol. 9, no. 12, pp. 2586–2589, 2012, doi: 10.1002/pssc.201200433.

- [174] V. Kuzma *et al.*, ‘Study of dependence of electron beam induced surface relief formation on Ge-As-Se thin films on the film elemental composition’, *J. Non-Cryst. Solids*, pp. 1–5, 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.033.
- [175] V. Bilanych *et al.*, ‘Surface patterning of Ge–As–Se thin films by electric charge accumulation’, *Thin Solid Films*, vol. 616, pp. 86–94, 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2016.07.073.
- [176] O. Shylenko, V. Bilanych, A. Feher, V. Rizak, and V. Komanicky, ‘Evaluation of sensitivity of $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$ and $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ thin films to irradiation with electron beam’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 505, pp. 37–42, 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.042.
- [177] M. Kincl and L. Tichy, ‘Some physical properties of $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{S}_{1-2x}$ glasses’, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 103, pp. 78–88, 2007, doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.01.013.
- [178] P. Knotek, M. Kincl, and L. Tichy, ‘Nano/meso-scale separation in some Ge-As-S glasses and amorphous films’, *Sci. Pap. Univ. Pardubice*, vol. 14, pp. 49–55, 2008.
- [179] Y. Yang *et al.*, ‘Composition dependence of physical and optical properties in Ge-As-S chalcogenide glasses’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 440, pp. 38–42, 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.003.
- [180] D. Arsova, E. Vateva, and V. Pamukchieva, ‘Photoinduced changes in sulphur rich Ge-As-S thin’, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 11, no. 9, pp. 1253–1256, 2009.
- [181] J. Cazaux, ‘Some considerations on the electric field induced in insulators by electron bombardment’, *J. Appl. Phys.*, vol. 59, pp. 1418–1430, 1986, doi: 10.1063/1.336493.
- [182] J. Cazaux, ‘e-Induced secondary electron emission yield of insulators and charging effects’, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 244, pp. 307–322, 2006, doi: 10.1016/j.nimb.2005.10.006.
- [183] E. N. Evstaf'eva, E. I. Rau, V. N. Mileev, L. S. Novikov, S. A. Ditsman, and R. A. Sennov, ‘Analysis of mechanisms of dielectric target charging under the effect of electron irradiation’, *Mater. Aviat. Space Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 106–113, 2011, doi: 10.1134/S2075113311020079.

- [184]L. Revutska, O. Shylenko, A. Stronski, V. Komanicky, and V. Bilanych, ‘Electron-beam recording of surface structures on As-S-Se chalcogenide thin films’, *Phys. Chem. Solid State*, vol. 21, no. 1, pp. 391–395, 2020, doi: 10.15330/pcss.21.1.
- [185]E. R. Barney *et al.*, ‘Correlating structure with non-linear optical properties in $x\text{As}_{40}\text{Se}_{60}(1-x)\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ glasses’, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, doi: 10.1039/C4CP05599C.
- [186]L. Revutska, O. Shylenko, A. Stronski, V. Komanicky, and V. Bilanych, ‘The formation of surface nanostructures on As-S-Ge chalcogenide film after e-beam exposure’, *KPI Sci. News*, vol. 1, pp. 48–53, 2020, doi: 10.20535/kpi-sn.2020.1.197958.
- [187]I. Indutnyi, A. V. Stronski, and S. A. Kostyukevich, ‘Holographic optical element fabrication using chalcogenide layers’, *Opt. Eng.*, vol. 34, no. 4, 1995.
- [188]J. Teteris, ‘Holographic recording in amorphous chalcogenide semiconductor thin films’, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 687–697, 2002.
- [189]J. Teteris and M. Reinfelde, ‘Application of amorphous chalcogenide semiconductor thin films in optical recording technologies’, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 5, no. 5, pp. 1355–1360, 2003.
- [190]V. Takats, P. Nemec, A. C. Miller, H. Jain, and S. Kokenyesi, ‘Surface patterning on amorphous chalcogenide nanomultilayers’, *Opt. Mater.*, vol. 32, pp. 677–679, 2010.
- [191]E. Achimova, ‘Direct Surface Relief Formation in Nanomultilayers Based on Chalcogenide Glasses: A Review’, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, vol. 52, no. 5, pp. 456–468, 2016.
- [192]V. Palyok, I. A. Szabo, D. L. Beke, and A. Kikineshi, ‘Surface grating formation and erasing on a-Se films’, *Appl. Phys. A*, vol. 74, pp. 683–687, 2002.
- [193]S. Kokenyesi, I. Ivan, V. Takats, J. Palinkas, S. Biri, and I. A. Szabo, ‘Formation of surface structures on amorphous chalcogenide films’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 353, pp. 1470–1473, 2007.
- [194]M. L. Trunov, P. M. Lytvyn, S. N. Yannopoulos, I. A. Szabo, and S. Kökényesi, ‘Photoinduced mass-transport based holographic recording of surface relief gratings in amorphous selenium films’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, 2011.

- [195] А. Мешалкин, А. Паюк, Л. Ревуцкая, Е. Акимова, и А. Стронский, ‘Прямая запись поверхностного рельефа дифракционных решеток с использованием слоев селена как регистрирующих сред’, *Оптоэлектрон. и Полупров. Техн.*, № 53, с. 240–247, 2018.
- [196] A. Saliminia, T. Galstian, and A. Villeneuve, ‘Optical Field-Induced Mass Transport in As_2S_3 Chalcogenide Glasses’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 19, pp. 4112–4115, 2000.
- [197] Y. Kaganovskii, D. Beke, L. Charnovych, S. Kökényesi, and M. Trunov, ‘Inversion of the direction of photo-induced mass transport in $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ films: Experiment and theory’, *J. Appl. Phys.*, vol. 110, 2011.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧКИ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

За результатами досліджень опубліковано 43 наукові праці, у тому числі 10 статей у наукових фахових виданнях (з них 3 статті у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до Європейського Союзу) та 33 тези доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

1. *Ревуцька Л.О., Паюк О.П., Стронський О.В., Гудименко О.Й., Губанова А.О., Криськов Ц.А..* Дослідження структурних властивостей халькогенідних стекол As_2S_3 легованих сріблом. Оптоелектроника и полупроводниковая техника, вип. 51, 2016, с.123-127.

2. *Paiuk O.P., Revutska L.O., Stronski A.V., Gudymenko A.Y., Stanchu H.V., Gubanova A.A., Kryskov Ts.A..* Structural properties of chalcogenide glasses As_2Se_3 doped with manganese. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2016. V. 19, N 2. p. 205-207 (Web of Science Core Collection).

Здобувачкою отримано експериментальні результати спектроскопії комбінаційного розсіювання та рентгенівської дифракції для серій зразків халькогенідних стекол As_2S_3 легованих сріблом та As_2Se_3 легованих марганцем, проведено аналіз спектрів КРС та проведено розрахунок функцій парного розподілу.

3. *Shportko K., Revutska L., Paiuk O., Baran J., Stronski A., Gubanova A. and Venger E..* Compositional dependencies in the vibrational properties of amorphous Ge-Sb-Te and Ge-As-Se chalcogenide alloys studied by Raman spectroscopy. Optical Materials, 73, 2017, p. 489-496. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.08.042.(SCOPUS, Web of Science Core Collection, Нідерланди)

Здобувачкою отримано експериментальні результати, проведено аналіз та моделювання спектрів комбінаційного розсіювання світла для серії зразків ХС Ge-As-Se.

4. *Мешалкин А., Паюк А.П., Ревуцкая Л.А., Акимова Е., Стронский А.В., Присакарь А., Тридих Г., Абашкин В., Корчевой А., Горонескуль В.Ю..* Прямая запись поверхностного рельефа дифракционных решеток с использованием слоев

селена как регистрирующих сред. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, 2018, вып. 53, с.240-247.

5. Ревуцька Л.О., Денисова З.Л., Стронський О.В.. Нанесення плівок халькогенідних стекол з розчину: виготовлення, властивості, застосування (огляд). Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, 53, 2018, с.124-139.

Здобувачкою проведено аналіз існуючих методів виготовлення тонких халькогенідних плівок, зокрема нанесення з розчину.

6. Stronski A., Kavetsky T., Revutska L., Kaban I., Shportko K., Baran J., Trzebiatowska M.. Stoichiometric deviations in bond distances in the mixed As_2S_3 - As_2Se_3 system: Raman spectroscopy and EXAFS studies. Journal of Non-Crystalline Solids. 521: p. 1-6, 2019. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119533. (SCOPUS, Web of Science Core Collection, Нідерланди)

Здобувачкою отримано, змодельовано і проаналізовано спектри комбінаційного розсіювання світла для серії зразків As-S-Se та проведено порівняння результатів моделювання з параметрами ближнього порядку, отриманими за допомогою методики EXAFS.

7. Stronski A., Revutska L., Meshalkin A., Paiuk O., Achimova E., Korchovyi A., Shportko K., Gudymenko O., Prisacar A., Gubanova A., Triduh G.. Structural properties of Ag-As-S chalcogenide glasses in phase separation region and their application in holographic grating recording Optical Materials 94, p. 393-397, 2019. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.06.016. (SCOPUS, Web of Science Core Collection, Нідерланди)

Здобувачкою запропоновано багат шаровий наноконкомпозит As_2S_3 :Ag/Se для голографічного запису дифракційних решіток та здійснено аналіз зображень АСМ.

8. Revutska L., Shylenko O., Stronski A., Komanicky V., Bilanych V.. Electron-beam recording of surface structures on As-S-Se chalcogenide thin films. Physics and Chemistry of Solid State. Vol.21, №1, p. 391-395, 2020. DOI: 10.15330/pcss.21.1. (SCOPUS, Web of Science Core Collection)

9. Revutska L., Shylenko O., Stronski A., Komanicky V., Bilanych V. The formation of surface nanostructures on As-S-Ge chalcogenide film after e-beam exposure. KPI Science News, №1, p. 48-53, 2020. DOI: 10.20535/kpi-sn.2020.1.197958.

Здобувачкою запропоновано склади плівок халькогенідних стекол $As_{38}S_{36}Se_{26}$ та $As_3S_{77}Ge_{20}$ для електронно-променевого запису, здійснено запис та досліджено отриманий поверхневий рельєф.

10. Stronski A., Revutska L., Shportko K., Gudymenko O., Baran J., Trzebiatowska M., Oleksenko P. The influence of composition on short-range order of amorphous As_2S_3 - Sb_2S_3 chalcogenide alloys: a XRD and Raman study. Functional Materials, №2, 27, p.315-321, 2020. DOI: 10.15407/fm27.02.315 (Web of Science Core Collection, SCOPUS).

Здобувачкою отримано експериментальні результати рентгенівської дифракції для серій зразків халькогенідних стекол As_2S_3 - Sb_2S_3 , проведено аналіз і моделювання спектрів комбінаційного розсіювання світла та проведено розрахунок функцій парного розподілу.

Матеріали наукових конференцій

1. Revutska L.O., Shportko K.V., Stronski A.V., Baran J. Raman spectroscopy studies of Ge-As-S chalcogenide glasses. Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2017. DOI: 10.1109/NAP.2017.8190387. (SCOPUS, Web of Science Core Collection)

Здобувачкою отримано експериментальні результати, проведено аналіз та моделювання спектрів комбінаційного розсіювання світла для зразків Ge-As-S.

2. Revutska L.O., Popovych M.V., Shportko K.V., Stronski A.V., Gudymenko A.Y., Gubanova A.O. Structural properties of Ag-As-S chalcogenide glasses. Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2018. DOI: 10.1109/NAP.2018.8915246. (SCOPUS, Web of Science Core Collection)

Здобувачкою проведено моделювання спектрів комбінаційного розсіювання світла, розраховано функції парного розподілу та проаналізовано спектри ІЧ-спектроскопії для серії зразків халькогенідних стекол As_2S_3 легованих сріблом.

Тези наукових конференцій:

1. Paiuk O., Revutska L., Stronski A., Gudymenko A., Gubanova A., Kryskov Ts. Structural properties of chalcogenide glasses As_2Se_3 doped with manganese. The 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 12–16 September 2016, Chisinau, Moldova, p.153.
2. Paiuk O., Revutska L., Stronski A., Gudymenko A., Senchenko O., Strelchuk V., Oleksenko P., Gubanova A., Kryskov Ts. Structural properties of chalcogenide glasses doped with manganese or silver. VII Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors, 26 – 30 вересня 2016, Дніпро, Україна, с.513-514.
3. Revutska L.O., Paiuk O.P., Stronski A.V., Gudymenko A.Y., Vuichyk M.V., Gubanova A.A., Kryskov Ts.A., Oleksenko P.F. Properties of As_2Se_3 chalcogenide glasses doped manganese. 17th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science SPO 2016, 27 – 30 October 2016, Kyiv, Ukraine, p.52-53.
4. Revutska L.O., Shportko K.V., Paiuk O.P., Stronski A.V., Baran J., Gubanova A.O. and E.F. Venger. Compositional dependencies in the vibrational properties of GeAsSe chalcogenide glasses studied by Raman spectroscopy. XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем. 15-20 травня 2017, Яремче, Україна, с.88.
5. Revutska L. O., Shportko K. V., Paiuk O. P., Stronski A. V., Baran J., Gubanova A.O. Raman spectroscopy studies of Ge-As-Se chalcogenide glasses in the nanophase separation region. XV Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених НТУУ «КПІ». 25-26 травня 2017, Київ, Україна, с.60-63.
6. Revutska L.O., Shportko K.V., Paiuk O.P., Stronski A.V., Baran J. Nanostructured GeAsSe chalcogenide glasses: Raman spectroscopy studies. 4th

International Summer School "Nanotechnology: from fundamental research to innovations". 19 - 26 August 2017, Mihovo, Ukraine, p.37.

7. *Revutska L.O.*, Paiuk O.P., Stronski A.V., Gudimenko O.Y., Shportko K.V., Gubanova A.O., Kryskov Ts.A., Kidalov V.V. Structure studies of Ag-doped As_2S_3 chalcogenide glasses. 5th International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials". 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine, p.263.

8. *Revutska L.O.*, Paiuk O.P., Stronski A.V., Gudymenko A.Y., Vuichyk M.V., Kryskov Ts.A., Oleksenko P.F., Lahderanta E. Properties of As_2Se_3 chalcogenide glasses modified by manganese. 12 Міжнародна конференція "Взаимодействие излучений с твердым телом", 19 - 22 вересня 2017, Мінськ, Білорусь, с.190-192.

9. *Revutska L.O.*, Paiuk O.P., Stronski A.V., Vuichyk M.V., Gubanova A.O., Oleksenko P.F., Goroneskul V.Yu. Structural and optical properties of As_2S_3 chalcogenide glasses doped with silver. 18th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science SPO, 26-29 October 2017, Kyiv, Ukraine, p.116-117.

10. Paiuk O.P., Meshalkin A., *Revutska L.*, Stronski A., Achimova E., Prisacar A., Triduh G., Abashkin V., Oleksenko P., Korchovyi A. Surface patterning using As_2S_3 : Mn-Se nanomultilayer structures. International conference on chemistry and chemical education "Sviridov Readings", 10-13 April 2018, Minsk, Belarus, p.40-42.

11. Meshalkin A., Paiuk O., *Revutska L.*, Achimova E., Stronski A., Prisacar A., Triduh G., Abashkin V., Korchovyi A. Direct surface-relief gratings recording using Se layers. International conference on chemistry and chemical education "Sviridov Readings", 10-13 April 2018, Minsk, Belarus, p.36-38.

12. *Revutska L.*, Shportko K., Stronski A., Baran J., Oleksenko P., Venger E. Raman spectroscopy studies of As-Se-S chalcogenide glasses. International conference on chemistry and chemical education "Sviridov Readings", 10-13 April 2018, Minsk, Belarus, p. 42-44.

13. *Revutska L.O.*, Popovych M.V., Stronski A.V., Gudymenko A.Y., Kryskov Ts.A. Structural properties of As_2S_3 chalcogenide glasses doped with silver. Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених НТУУ «КПІ», 26-27 квітня 2018, Київ, Україна, с.65-66.

14. Мешалкин А., Присакар А., Акимова Е., *Ревуцкая Л.*, Паюк А., Стронский А., Корчевой А. Запись дифракционных решеток на слоях азополимера полиэпоксипропилкарбазола. «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка», 17-19 травня 2018, Кременчук, Україна, с.51-52.
15. *Revutska L.O.*, Shportko K.V., Stronski A.V., Popovych M.V., Gudymenko A.Y., Baran J. Ge-As-S chalcogenide glasses: XRD and Raman study. «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка», 17-19 травня 2018, Кременчук, Україна, с. 53-54.
16. *Revutska L.*, Shportko K., Stronski A., Baran J., Oleksenko P., Venger E. X-ray diffraction and Raman study of As-Se-S chalcogenide glasses. “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”, 28 травня – 1 червня 2018, Одеса, Україна, с.91.
17. Meshalkin A., Paiuk O., *Revutska L.*, Stronski A., Achimova E., Prisacar A., Triduh G., Abashkin V., Oleksenko P., Korchovyι A. Recording of gratings and digital holograms using $As_2S_3:Mn$ -Se nanomultilayer composite structures. “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”, 28 травня – 1 червня 2018, Одеса, Україна, с.88.
18. *Revutska L.O.*, Popovych M.V., Shportko K.V., Stronski A.V., Gudymenko A.Y., Paiuk O.P., Kryskov Ts.A. The effect of the silver doping on the structural properties of As_2S_3 chalcogenide glasses. International school of crystallography, 1-10 June 2018, Erice, Italy, p. 221.
19. *Revutska L.O.*, Shportko K.V., Stronski A.V., Popovych M.V., Gudymenko A.Y., Paiuk O.P., Kryskov Ts.A. As_2S_3 doped with Mn or Ag: Raman and XRD study. Topical problems of semiconductor physics, 25-28 червня 2018, Трускавець, Україна, p.128-131.
20. *Revutska L.O.*, Meshalkin A., Popovych M.V., Shportko K.V., Stronski A.V., Achimova E., Korchovyι A., Paiuk O.P., Gudymenko A.Y., Gubanova A.O. Properties and applications of Ag-As-S chalcogenide glasses. Міжнародна наукова конференція «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах», 20–23 серпня 2018, Мінськ, Білорусь, с.242-247.

21. *Revutska L.O., Shportko K.V., Stronski A.V., Baran J., Gudymenko O.Y., Oleksenko P.F., Venger E.F.* Structural properties of As-Se-S and As-S-Sb chalcogenide glasses. International conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO, 27-30 August 2018, Kyiv, Ukraine, p.430.
22. *Revutska L., Shportko K., Stronski A., Baran J., Oleksenko P., Venger E.* Structural properties of amorphous $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ chalcogenide alloys studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. Conference on Solid State Chemistry. 16-21 September 2018, Pardubice, Czech Republic, p.198.
23. *Shportko K., Revutska L., Baran J., Stronski A., and Venger E.* Urbach-Martienssen tails in the IR spectra of amorphous As_xS_y and $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ alloys. E-MRS 2018 Fall Meeting. 17-20 September 2018, Warsaw, Poland, p. 103.
24. *Revutska L.O., Meshalkin A., Popovych M.V., Shportko K.V., Stronski A.V., Achimova E., Korchovyi A., Paiuk O.P., Gudymenko A.Y., Gubanova A.O.* Ag-As-S chalcogenide glasses: Properties and applications. International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 25–28 September 2018, Chisinau, Moldova, p. 291.
25. *Revutska L.O., Shportko K.V., Stronski A.V., Popovych M.V., Gudymenko A.Y., Paiuk O.P., Kryskov Ts.A.* As-S doped with Mn, Ag, Ge: Raman and XRD study. VIII Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors, 2-4 October 2018, Uzhhorod, Ukraine, p. 453-454.
26. *Revutska L.O., Shportko K.V., Stronski A.V., Paiuk O.P., Gubanova A.O., Baran J., Oleksenko P.F., Goroneskul V.Yu.* Structural properties of As_2S_3 chalcogenide glasses doped with silver and antimony. 19th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science SPO, 25-29 October 2018, Kyiv, Ukraine, p.45-46.
27. *Revutska L.O., Shportko K.V., Stronski A.V., Baran J., Gudymenko O.Y., Kidalov V.V., Oleksenko P.F.* Short-range order and nanophase separation in As-S-Sb and As-S-Se chalcogenide glasses. I Міжнародна науково-практична конференція «Елементи, прилади та системи електронної техніки (Elements, devices and systems of electronic technique)», 14 - 16 листопада 2018 р., Запоріжжя, Україна, с.59-60.

Здобувачкою проведено аналіз і моделювання спектрів комбінаційного розсіювання світла, розраховано функції парного розподілу серій зразків халькогенідних стекол As-S-Sb, As-Se-S, As-S-Ge, As-Se-Ge, As₂Se₃:Mn, As₂S₃:Ag.

28. Stronski A., Kavetsky T., Revutska L., Kaban I., Shportko K., Baran J., Trzebiatowska M. Raman spectroscopy and EXAFS studies of structural peculiarities of As₂S₃-As₂Se₃ chalcogenide glasses. XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем, 20-25 травня 2019, Яремче, Україна, с.115.

29. Revutska L., Stronski A., Shportko K., Paiuk O., Gudymenko O., Gubanova A. Influence of Ag, Sb or Ge doping on short-range order of As-S chalcogenide glasses. 9th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides. 30 June – 4 July 2019, Chisinau, Republic of Moldova, p.38.

30. Revutska L.O., Shportko K.V., Stronski A.V., Paiuk O.P., Gudymenko O.Y., Baran J., Trzebiatowska M., Gubanova A.O. XRD and Raman studies of structural peculiarities of chalcogenide glasses. International conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2019), 26-30 August 2019, Lviv, Ukraine, p.120.

31. Stronski A., Kavetsky T., Revutska L., Kaban I., Shportko K., Gudymenko O., Baran J., Trzebiatowska M.. Structural properties of As₂S₃-As₂Se₃ chalcogenide glasses: Raman, XRD, and EXAFS studies. 2019 IEEE 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, 15-20 September 2019, Odesa, Ukraine. Pt. 1, SSU, P. 01SSAN16-1.

Здобувачкою проведено аналіз і моделювання спектрів комбінаційного розсіювання світла, розраховано функції парного розподілу серій зразків халькогенідних стекол As-Se-S.

Апробація результатів дисертації

Основні положення та результати роботи доповідались та обговорювались на 28 всеукраїнських та міжнародних конференціях:

- 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Кишинів, Молдова, 2016, постерна доповідь;

- VII Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors, Дніпро, Україна, 2016, постерна доповідь;
- 17th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science SPO 2016, Київ, Україна, 2016, постерна доповідь;
- XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем, Яремче, Україна, 2017, усна доповідь;
- XV Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, Київ, Україна, 2017, усна доповідь;
- International Summer School "Nanotechnology: from fundamental research to innovations", Мигово, Україна, 2017, усна доповідь;
- 5th International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2017, Чернівці, Україна, 2017, постерна доповідь;
- Міжнародна конференція "Взаимодействие излучений с твердым телом", Мінськ, Білорусь, 2017, постерна доповідь;
- IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, Затока, Україна, 2017, постерна доповідь;
- 18th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science SPO, Київ, Україна, 2017, постерна доповідь;
- International conference on chemistry and chemical education "Sviridov Readings", Мінськ, Білорусь, 2018, усна доповідь;
- Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених НТУУ «КПІ», Київ, Україна, 2018, усна доповідь;
- «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка», Кременчук, Україна, 2018, усна доповідь;
- "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології", Одеса, Україна, 2018, усна доповідь;
- International school of crystallography, Еріче, Італія, 2018, постерна доповідь;
- Topical problems of semiconductor physics, Трускавець, Україна, 2018, усна доповідь;
- Міжнародна наукова конференція «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах», Мінськ, Білорусь, 2018, усна доповідь;

- International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2018, Київ, Україна, 2018, усна доповідь;
- IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, Затока, Україна, 2018, усна доповідь;
- Conference on Solid State Chemistry, Пардубіце, Чехія, 2018, постерна доповідь;
- E-MRS 2018 Fall Meeting, Варшава, Польща, 2018, постерна доповідь;
- International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Кишинів, Молдова, 2018, усна доповідь;
- VIII Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors, Ужгород, Україна, 2018, усна доповідь;
- 19th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science SPO-2018, Київ, Україна, 2018, усна доповідь;
- Міжнародна науково-практична конференція «Елементи, прилади та системи електронної техніки (Elements, devices and systems of electronic technique)», Запоріжжя, Україна, 2018, постерна доповідь;
- XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем (Яремче, Україна, 2019, усна доповідь);
- 9th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, Кишинів, Молдова, 2019, постерна доповідь;
- International conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2019, Львів, Україна, 2019, постерна доповідь;
- IEEE 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, Одеса, Україна, 2019, постерна доповідь.